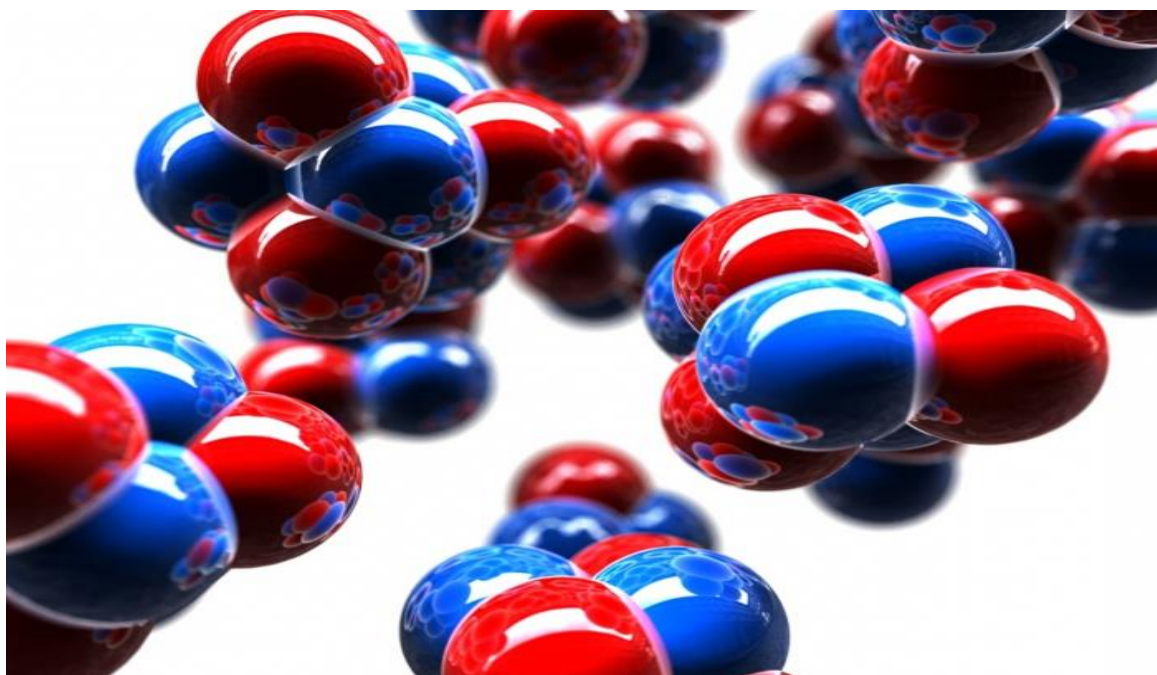


Міністерство освіти і науки України ДВНЗ
Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Курта С. А.

МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ



Навчально методичний посібник

*Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права
на твір № _____ від _____ р. державним департаментом
інтелектуальної власності МОН України*

**Івано-Франківськ
2020**

УДК 547.1:547.302; ББК 24.2; К 93

*Друкується відповідно до рішення вченої ради Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
протокол № ___ від _____ 2020 року.*

Рецензенти:

Дзіняк Б. О. – доктор технічних наук, професор, заступник завідувача кафедри технології органічних продуктів Національного університету “Львівська політехніка, м. Львів.

Токарев В. С. – доктор хімічних наук, професор кафедри органічної хімії Національного університету “Львівська політехніка” м. Львів

Полутренко М.С. доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімії Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. м. Івано-Франківськ.

Курта С. А.

К93 Механізми органічних реакцій : навчально-методичний посібник, підручник для вищих навчальних закладів хімічного профілю. С. А. Курта, – Івано-Франківськ : Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2020. – 146 с.

Книга є підручником, що містить зібрані та систематизовані всі типи механізмів органічних реакцій в сучасній органічній хімії. У підручнику викладено теоретичні основи хімії органічних сполук, електронні та стереохімічні уявлення, основи реакційної здатності органічних речовин і вплив електронних факторів на перебіг хімічних реакцій між різними класами органічних сполук. Розглянуто механізми найважливіших хімічних реакцій і вплив різних чинників залежно від природи реагентів і розчинників, каталізаторів, ініціаторів та інших компонентів. Описано фізичні властивості органічних речовин, насамперед взаємозв'язок між просторовою й електронною будовою та їх реакційною здатністю. Особливу увагу приділено номенклатурі, хімічним властивостям, способам синтезу й використанню хлорорганічних сполук та їх похідних, а також висвітлено найуживаніші методи лабораторного й промислового синтезу основних класів хлорорганічних сполук, а саме, парафінів, олефінів, алкадієнів, алкінів, й особливо галогенопохідних, спиртів, естерів, органічних оксидів і пероксидів, альдегідів і кетонів, карбонових кислот, аліфатичних нітросполук, аліфатичних амінів, сірковмісних та елементоорганічних сполук, карбонатної кислоти та її похідних. В третій частині приведені приклади практичного застосування механізмів органічних реакцій в хімічній промисловості. У четвертій частині підручника наведені теоретичні питання та практичні завдання для самоконтролю з курсу механізмів органічних реакцій. Підручник складається з 25 підрозділів. Видання містить описання механізмів 150 органічних реакцій, а також 30 таблиць, 35 рисунків та 25 літературних джерел, абетковий показчик для знаходження 1 500 органічних сполук та 100 питань для самоконтролю з усього курсу механізму органічних реакцій. Підручник розрахований для студентів вищих навчальних закладів, а також може бути цікавим для спеціалістів і науковців, які працюють у галузях хімії і технології органічних сполук.

Kurta S.A

© Курта С.А., 2020

© Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, 2020

ISBN-----

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1. СТЕРЕОХІМІЧНІ УЯВЛЕННЯ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ

1.1 Електронні уявлення в органічній хімії.....	5
1.1.1 Концепція гібридизації атомних орбіталей.....	5
1.2 Електронні ефекти заміщення.....	9
1.2.1 Індукційний ефект.....	11
1.2.2 Мезомерний ефект.....	13
1.2.3 Ефект надспряження.....	17
1.3 Конформаційна ізомерія органічних сполук.....	18
1.4 Геометрична ізомерія органічних сполук.....	22
1.5 Оптична ізомерія органічних сполук.....	24

РОЗДІЛ 2. МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ.....30

2.1 Основні поняття про механізм реакції.....	30
2.2 Структура й реакційна здатність.....	36
2.2.1. Вплив стабільності перехідного стану й проміжних сполук....	40
2.3 Приклади механізмів реакцій.....	41
2.3.1 Механізм реакцій вільнорадикального заміщення.....	42
2.3.2 Механізм реакцій нуклеофільного аліфатичного заміщення.....	43
2.3.3 Механізм реакцій електрофільного заміщення в ароматичних системах.....	50
2.3.4 Механізм реакцій нуклеофільного заміщення в ароматичних системах.....	53
2.3.5 Механізм реакції приєднання.....	54
2.3.6 Механізм реакції відщеплення.....	58
2.3.7 Перициклічні реакції.....	62

РОЗДІЛ 3. ПРИКЛАДИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ МЕХА- НІЗМІВ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ПРОМИСЛОВОСТІ.....64

3.1. Механізм адитивного хлорування етилену в 1,2-дихлоретан.....	67
3.2. Механізм промислового виробництва 1,2-дихлоретану методом каталітичного окиснювального хлорування етилену.....	72
3.2.1. Особливості технології промислового синтезу 1,2-дихлоретану окиснювальним хлоруванням етилену на каталізаторах Дікона....	77
3.3. Механізми реакцій утилізації та переробки хлорорганічних відходів виробництва вінілхлориду, дихлоретану та інших галогенопохідних.....	79
3.3.1. Утворення хлорорганічних відходів.....	80
3.3.2. Хлорорганічні відходи після ректифікації дихлоретану.....	81
3.3.3. Механізм піролізу дихлоретану.....	82
3.3.4. Властивості хлорорганічних відходів.....	82
3.3.5. Методи та механізми утилізації хлорорганічних відходів.....	83

3.3.6. Механізм спалювання хлорорганічних відходів.....	85
3.3.7. Інші механізми знешкодження хлорорганічних відходів.....	93
3.3.8. Механізм хлорування хлорорганічних відходів.....	97
3.3.9. Механізм лужного дегідрохлорування хлорорганічних відходів...	98
3.3.10. Механізм сополімеризації хлорорганічних відходів.....	100
3.3.11. Механізм конденсації хлорорганічних відходів в тіоколи.	103
3.3.12. Механізми реакцій поліконденсації — карамелізації вуглеводів і полісахаридів.....	108
3.4. Механізм реакції привитої сополімеризації вінілхлориду на поверхні активованого кремнезему.....	131
РОЗДІЛ 4. ПРИКЛАДИ ТИПОВИХ ЗАВДАННЯ З МЕХАНІЗМІВ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ.....	135
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	139

•
•
•

•

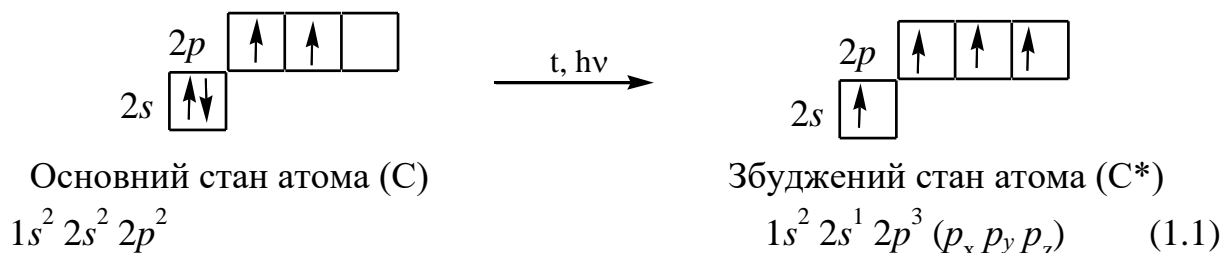
РОЗДІЛ 1. СТЕРЕОХІМІЧНІ УЯВЛЕННЯ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ

1.1. Електронні уявлення в органічній хімії

В органічних сполуках при поєднанні атомів елементів найбільш поширені σ -зв'язки. У структурних формулах вони позначаються однією рисочкою, наприклад C-C, C-H. Якщо утворюється подвійний зв'язок, то другим є π -зв'язок. Така комбінація σ - π -зв'язків позначається у формулах подвійною рисочкою – C=C. Третій зв'язок може бути лише π -зв'язком. Комбінацію одного σ - і двох π -зв'язків позначають трьома рисочками – C≡C.

В атома карбону на другому (зовнішньому) енергетичному рівні знаходяться чотири валентних електрони $2s^2 2p^2$. У такому незбудженому стані атом карбону має 2 неспарених електрони й повинен проявляти характерну валентність, що дорівнює двом.

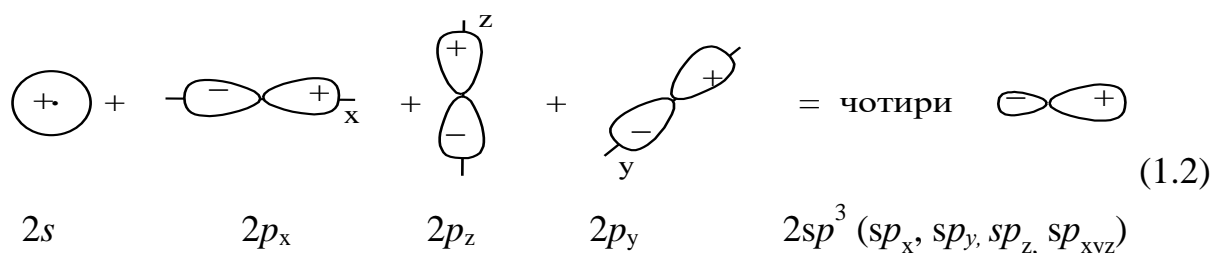
Під час збудження (дія тепла або випромінювання) один s -електрон з $2s$ підрівня переходить на $2p$ підрівень і, відповідно, повинно утворюватися два різні за енергією типи зв'язків.



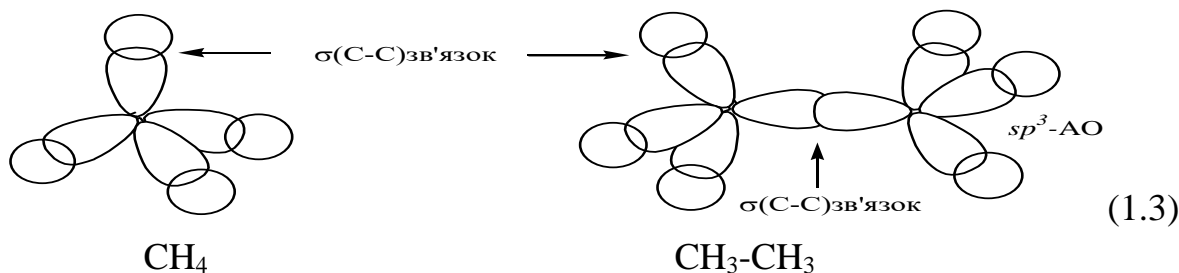
Однак відомо, що атом C у насичених сполуках, наприклад CH_4 , утворює чотири однакові σ -зв'язки. Це протиріччя розв'язується із застосуванням поняття гібридизації атомних орбіталей (Полінг, Слейтер, 1934). Усі гібридні sp^3 -орбіталі атома карбону є атомними й виникають лише в процесі утворення хімічного зв'язку, як це показано на схемі (1.2).

1.1.1 Концепція гібридизації атомних орбіталей

1. sp^3 -гібридизація. При поєднанні однієї s - і трьох p -орбіталей утворюються чотири однакові sp^3 -гібридні орбіталі. Умовно таку гібридизацію можна подати у вигляді такої схеми (2.2):



Усі чотири гібридні sp^3 -орбіталі атома карбону орієнтовані в просторі таким чином, що вони спрямовані до вершин тетраедра, де можуть перекриватися з s -електронними орбітальями атомів гідрогену, а ядро атома карбону розташоване в центрі цього тетраедра в молекулі CH_4 , зображені на схемі (2.3). Кут між осями гібридизованих орбіталей становить $109^\circ 28'$. Це пояснюється тим, що за цього кута орбіталі знаходяться максимально віддалено одна від одної через взаємне електростатичне відштовхування. Стан sp^3 -гібридизації називається *першим валентним станом*. Він характерний для атомів карбону в насичених вуглеводнях, наприклад:

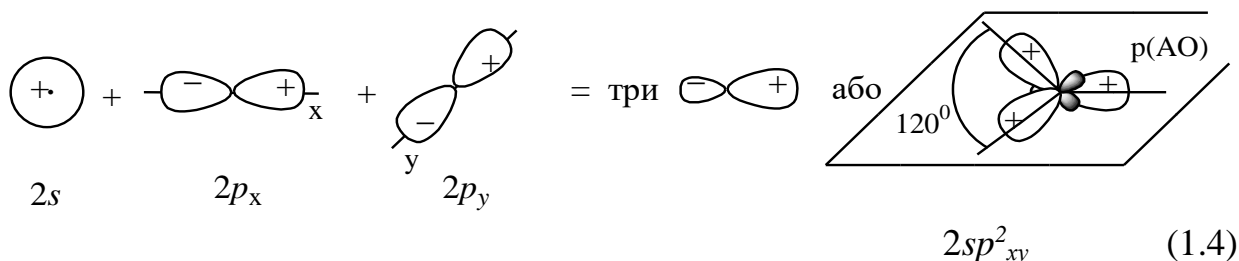


Таке поняття про гібридні орбіталі задовільно пояснює хімічні й фізичні властивості гідрогенкарбонівих молекул органічних сполук.

Поєднуючи s - і p -орбіталі в різних комбінаціях, одержуємо набір гібридних орбіталей, енергетично-конформаційні властивості яких менш вигідні, ніж чистих p -орбіталей, але помітно кращі, ніж s -орбіталі. Необхідно пам'ятати, що гібридні орбіталі мають вищу енергію, ніж s - і p -орбіталі, але за рахунок ефективнішого перекривання з іншими орбітальями гібридні утворюють міцніші зв'язки.

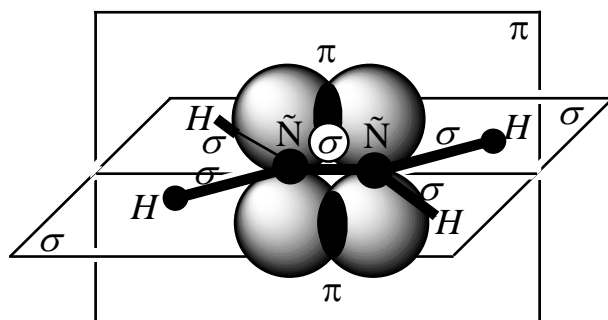
Отже, енергія, необхідна для переміщення електронів із чистої АО на гібридні, з надлишком компенсується енергією утворення міцніших зв'язків (загальна енергія при цьому зменшується).

2. sp^2 -гібридизація утворюється за рахунок сполучення однієї s - і двох p -орбіталей.



Таким чином проходить утворення хімічного зв'язку в молекулі етилену, яке зображено на схемі (2.5).

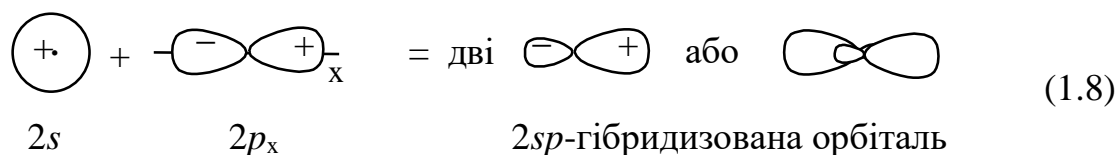
Осі трьох sp^2 -орбіталей, які утворилися при цьому, розміщені в одній площині під кутом 120° . Негібридизована p -орбіталь атома карбону розміщена перпендикулярно до цієї площини.



(1.5)

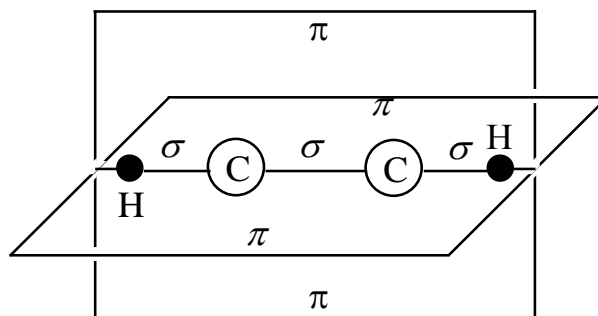
Стан sp^2 -гібридизації називається *другим валентним станом* і характерний для сполук з подвійним зв'язком (схема 2.6).

3. У випадку sp -гібридизації sp -орбіталі розміщені одна відносно іншої під кутом 180° , а дві негібридизовані p -орбіталі перпендикулярні одна до одної (схема 1.7–1.8).



(1.8)

Таким чином, проходить утворення хімічного зв'язку в молекулі ацетилену, яке зображено на схемі (2.9).



(2.9)

Такий тип гібридизації називається *третьим валентним станом* і властивий для сполук з потрійним зв'язком – $C\equiv C$, наприклад, для етину (ацетилену): $CH\equiv CH$ та ацетиленідів металів.

Фізичні характеристики різних видів C-C зв'язків подані в табл. 1.1.

Таблиця 1.1.

Характеристика основних типів ковалентних зв'язків

Ковалентний зв'язок	Приклад зв'язку в сполуках	Довжина зв'язку, пм	Кут між гібридизованими орбіталями	Енергія зв'язку, кДж/моль
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	CH_3-CH_3	154	$109^\circ 28'$	347

sp^3-sp^3				
$\begin{array}{c} \diagdown \text{C} = \text{C} \diagup \\ sp^2-sp^2 \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	134	120°	598
$\begin{array}{c} - \text{C} \equiv \text{C} - \\ sp-sp \end{array}$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	120	180°	812

Особливий вид хімічного зв'язку є в молекулі бензену:



Як і при утворенні етилену та інших розглянутих вище молекул, у яких атоми карбону мають трьох сусідів, у цьому випадку проходить sp^2 -гібридизація. Три гібридні орбіталі утворюють три σ -зв'язки – два з атомами С і один з Н, які розташовані в одній площині під кутами 120° . Цим пояснюється плоска будова молекули C_6H_6 , яка має форму правильного шестикутника. Орбіталі негібридизованих p -електронів у C_6H_6 , так, як і в C_2H_4 , розташовані перпендикулярно до площини молекули. На схемі 2.11 показані поверхні хвильових функцій p -електронів атомів карбону в молекулі бензену. Як видно, кожна p -орбіталь перекривається з іншими p -орбітальями з двох боків. Ми знаємо, що перекривання орбіталей дає можливість електронам бути біля обох атомів. Оскільки в молекулі C_6H_6 всі p -орбіталі перекриваються одна з одною, кожен p -електрон у цій молекулі може бути біля будь-якого з атомів карбону.

π -Зв'язки в молекулі бензену однаково зв'язують усі атоми карбону. При цьому неможливо сказати, яким атомам належить кожна із пар електронів, що утворюють π -зв'язки в молекулі C_6H_6 . У даній молекулі π -зв'язки є делокалізованими. π -Електрони в молекулі C_6H_6 пересуваються вздовж кільця атомів гідрогену, не зустрічаючи опору, схожого на той, який відбувається в деяких металах при дуже низьких температурах, коли виникає явище надпровідності.

Можливо, рух електронів у молекулі C_6H_6 біля всіх атомів карбону призводить до зменшення їх кінетичної енергії, а отже, до збільшення міцності зв'язку. Це дає пояснення хімічним інертним властивостям бензену, який значно менше реакційно здатний до приєднання, ніж етилен та інші ненасичені вуглеводні.

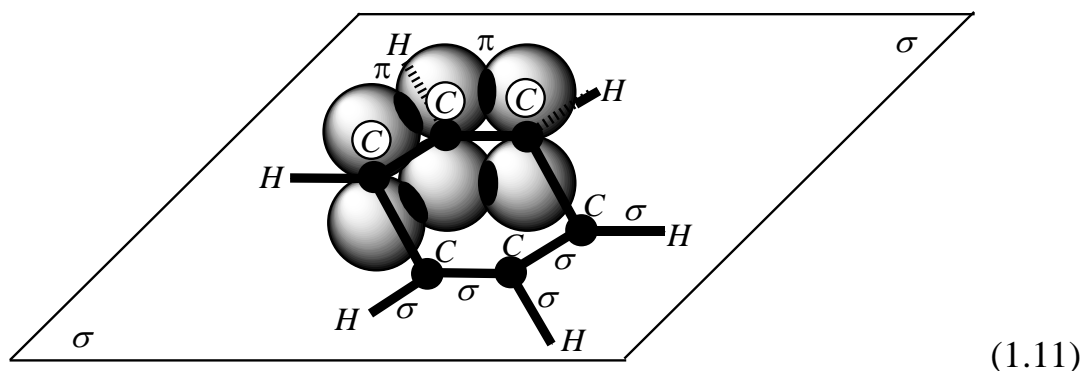


Рис.1.1.Графічне зображення делокалізації електронної густини в молекулі бензолу.

Делокалізацією електронів пояснюють також властивості похідних бензолу. При заміні одного з атомів гідрогену в молекулі C_6H_6 на будь-яку групу остання збільшує ймовірність потрапляння наступного замісника в одне з можливих положень – *орто*-, *мета*- або *пара*-. Завдяки делокалізації валентних електронів досить стабільними є вільні радикали похідних бензолу.

1.2 Електронні ефекти замісників

Оскільки хімічні реакції являють собою процеси, у яких відбувається перерозподіл електронів, напрям реакцій суттєво залежить від розподілу електронної густини в молекулах реагуючих речовин. Як правило, електрони не розподілені рівномірно по всій молекулі. Навіть у формально нейтральних молекулах є місця зі змінною електронною густиною, з підвищеним негативним зарядом та з підвищеним позитивним зарядом. Тобто молекули, а також окремі зв'язки дещо поляризовані. Полярність ковалентного зв'язку буде тим більшою, чим більшою буде різниця в електронегативності атомів, які утворили цей зв'язок.

Електронегативність (за Полінгом) – це сила, яка утримує електрони близько до атома цього елемента в молекулі та характеризує прагнення даного атома до приєднання електронів при утворенні хімічного зв'язку. Розробкою концепції електронегативності займалися такі видатні вчені-хіміки, як Л.Полінг, Х.Інгольд, Р.Малікен та ін. У періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва електронегативність елементів збільшується знизу догори та зліва направо. Значення електронегативностей елементів наведено в табл. 1.2.

Електронегативність елемента не є постійною величиною для його атомів у різних молекулах, а залежить від стану гібридизації. Позитивно заряджений атом з більшою силою утримує електрони, ніж нейтральний атом.

Таблиця 1.2

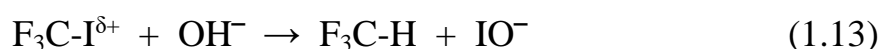
Електронегативність елементів

Еле- мент	За Полін- гом	За Сандер- соном	За Оллредо м і Роховим	Еле- мент	За Полін- гом	За Сандер- соном	За Оллредо м і Роховим
H	2,2	2,31	2,20	Mg	1,31	1,42	1,23
Li	0,98	0,86	0,97	P	2,19	2,16	2,06
C	2,55	2,47	2,50	S	2,58	2,66	2,44
N	3,04	2,93	3,07	Cl	3,16	3,28	2,84
O	3,44	3,46	3,50	Br	2,96	2,96	2,74
F	3,98	3,92	4,10	I	2,66	2,50	2,21

Залежно від вкладу s і p -орбіталей у гібридизований стан змінюється здатність утримувати електрони. Збільшення вкладу s -орбіталей, як орбіталей з більш низькою енергією, приводить до зростання енергії утримання електронів.

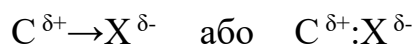
Так, у метані (вклад s -орбіталі – 25 %) атоми гідрогену малореакційноздатні, електронегативність карбону й гідрогену приблизно однакова. В етилені (sp^2 -гібридизація, вклад s -орбіталі – 33 %) атоми гідрогену більш рухливі, тобто електронегативність карбону вища, ніж у гідрогену. В ацетилені атоми гідрогену можна вважати кислотними, адже ацетилен утворює солеподібні карбіди типу CaC_2 ; електронегативність карбону стає близькою до електронегативності хлору.

Електронегативності карбону і йоду доволі близькі, тому введення певних замісників може змінити характер заміщення електронної густини на протилежний. Так, для йодметану (CH_3I) більш електронегативним є атом йоду й на атомі карбону буде деякий позитивний заряд. Для йодтрифлуорметану (CF_3I) ситуація протилежна й уже на атомі йоду є деякий позитивний заряд. Це приводить до того, що ці сполуки по-різному реагують з нуклеофілами:



1.2.1 Індукційний ефект

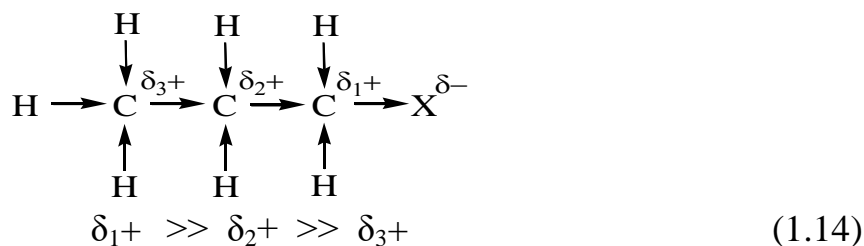
Якщо в органічній речовині з атомом карбону з'єднаний більш електронегативний замісник (X), то відбувається перерозподіл електронної густини в молекулі (поляризація зв'язків) таким чином, що замісник X набуває негативного заряду, а зв'язаний з ним атом карбону – позитивного:



Позначення $\delta+$ і $\delta-$ показують частковий (ефективний) заряд і напрям поляризації. Така асиметрія розподілу електронної густини в молекулі характеризується дипольним моментом. У випадку замісника X, який викликає (індукує) позитивний заряд на атомі карбону, говорять, що він проявляє негативний індукційний ефект (-I-ефект), тобто передача заряду протікає за рахунок електростатичної індукції.

Індукційний ефект позначають стрілкою на σ -зв'язку з показом напрямку дії, його сила визначається величиною електронегативності замісника. До молекул із негативним індукційним ефектом належать, наприклад, молекули $C \rightarrow F_4$, $CH_3 \rightarrow Cl$.

Утворений диполь індукує виникнення позитивних зарядів на наступних атомах карбону, але вплив його швидко згасає по ланцюгу одинарних зв'язків і через 2–3 атоми практично не проявляється:



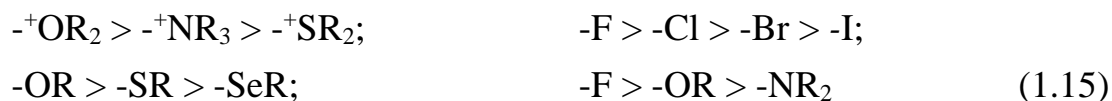
Якщо з атомом карбону з'єднаний замісник Y, що має меншу електронегативність, ніж карбон, то дія на молекулу буде протилежною. У цьому разі говорять про позитивний індукційний ефект замісника Y (+I-ефект): $Y^{\delta+} \rightarrow C^{\delta-}$ або $C^{\delta-} : Y^{\delta+}$

Таким чином, знак індукційного ефекту визначається знаком заряду, який набуває замісник.

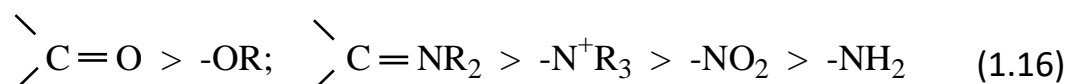
До замісників, які проявляють -I-ефект, відносять елементи більш електронегативні, ніж карбон (Hal, N, O) (табл. 2.2) або групи атомів з надлишковим позитивним зарядом на атомі (амоній іон), які з'єднані безпосередньо з карбоном:



За здатністю виявляти $-I$ -ефект замісники можна розташувати в такі ряди:

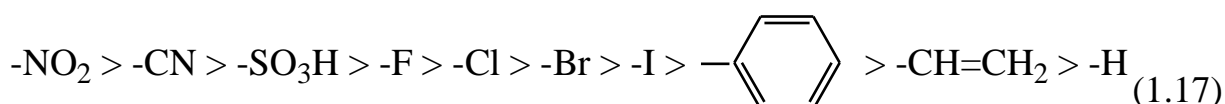


Для одного й того ж елемента $-I$ -ефект збільшується зі зростанням його електронегативності, що пов'язано з наявністю поряд з ним інших електроноакцепторних замісників:

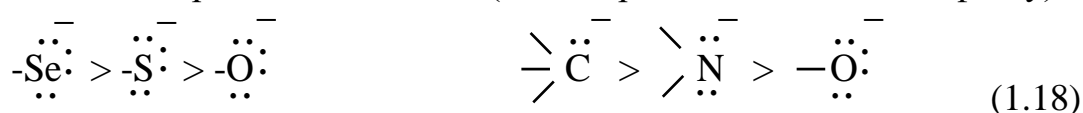


Усі без винятку ненасичені замісники виявляють $-I$ -ефект, сила якого зменшується зі зменшенням ненасиченості від ацетиленового до етиленового радикалу.

Як підсумок, можна побудувати ряд, у якому буде зменшуватись $-I$ -ефект замісників, що найчастіше зустрічаються при вивченні курсу органічної хімії.



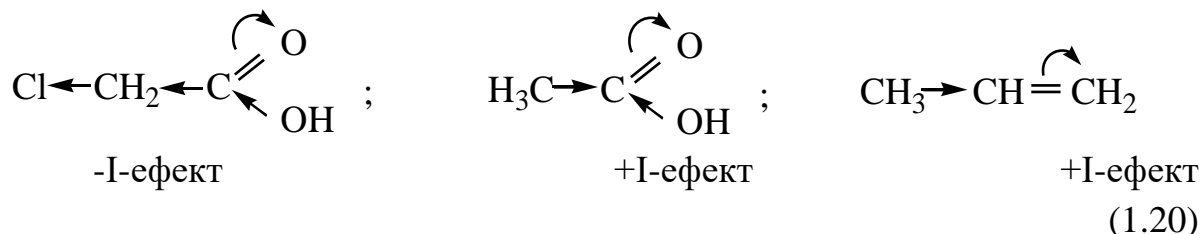
До замісників, що проявляють $+I$ -ефект, відносять елементи, які менш електронегативні, ніж карбон: це, у першу чергу, гідроген (табл. 2.2.); лужні метали; групи атомів з повним негативним зарядом на атомі, сполученому безпосередньо з карбоном. Причому $+I$ -ефект тим більший, чим лівіше і нижче стоять елементи в періодичній таблиці (тобто протилежно щодо $-I$ -ефекту).



Для алкільних угруповань електронодонорні властивості залежать від їхньої структури:



Класичні приклади виявлення індукційного ефекту:



хлороцтова кислота pK_a 2,86;
 pK_a 4,76; пропілен

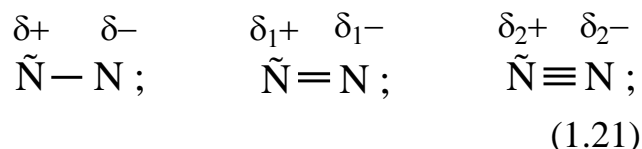
оцтова кислота

Відомо, що хлороцтова кислота сильніша за оцтову приблизно на 2 порядки, що пов'язано з проявом атомом хлору -I-ефекту. У результаті такого перерозподілу електронної густини відбувається послаблення зв'язку O-H і з'являється можливість легшої дисоціації протона. Сила дихлороцтової і трихлороцтової кислоти зростає ще більше (pK_a відповідно 1,29 і 0,65).

1.2.2 Мезомерний ефект

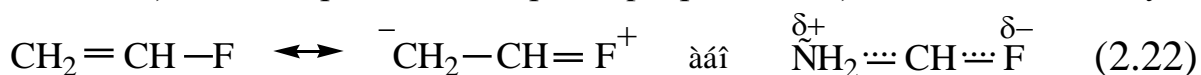
Електронне зміщення за участю кратних зв'язків називається *мезомерним ефектом* ($\pm M$ -ефектом). Існують й інші позначення даного ефекту: ($\pm C$) – ефект спряження, ($\pm R$) – резонансний ефект.

Яскравіше електронні зміщення (поляризація) відбуваються в разі наявності замісника з неподіленою вільною парою p -електронів, π -електронами або вакантною p -орбіталлю близько подвійного або потрійного зв'язків унаслідок збільшення рухливості їх електронів. Тому в ряді:



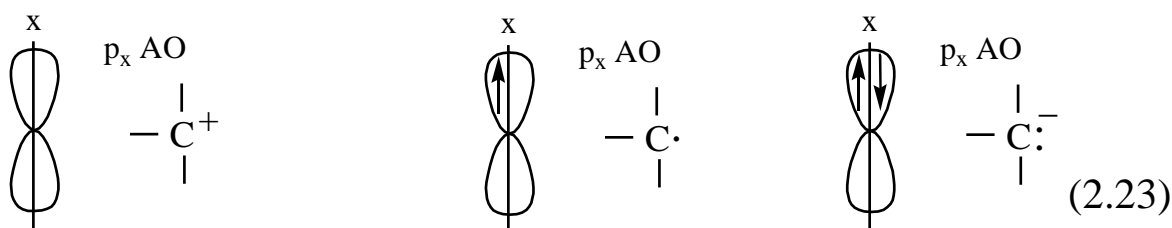
величина зарядів змінюється таким чином: $\delta_2 > \delta_1 > \delta$.

Розглянемо це на прикладі флуорвінілу $CH_2=CH-F$. За виконання принципу компланарності (паралельність осей відповідних орбіталей) одна з $2p$ -орбіталей флуору може латеральним (боковим) шляхом перекриватися (взаємодіяти) з π -електронними хмарами (p -орбіталями) подвійного зв'язку:



Унаслідок такої взаємодії виникає спряження між електронами π -зв'язку й p -електронами флуору (так зване π - p -спряження). При цьому зв'язок C-F набуває риси слабого подвійного. Обидві резонансні структури зображують лише один реальний стан молекули.

Таке зміщення електронної густини вільної пари p -електронів атома флуору до p -орбіталей подвійного зв'язку (перекриття електронних хмар) можна пояснити донорними властивостями p -орбіталей флуору, на кожній з яких перебуває пара електронів. Нижче наведено ряд p -орбіталей атома карбону, що демонструє зміну їх донорно-акцепторних властивостей залежно від ступеня заповнення:



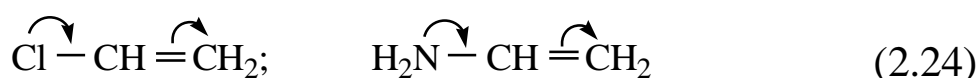
а) вільна орбіталь, б) вільний неспарений електрон, в) пара електронів, акцепторні властивості, слабкі акцепторні властивості, донорні властивості, електрофіл (**карбокатион**). слабкий електрофіл (**радикал**) нуклеофіл (**карбаніон**)

Крім того, атом флуору, що набув октет електронів, не може проявляти електроноакцепторні властивості тому, що всі його орбіталі заповнені й будь-який подальший перехід електронів до нього суперечить принципу заборони Паулі (розд. 1). Тому електронний заряд зміщується від атома флуору на подвійний зв'язок і далі на кінцевий (лівий) атом карбону тією мірою, якою він втрачається флуором.

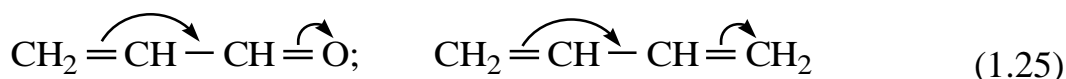
Поляризація, що має місце в молекулі вінілфлуориду, докорінно відрізняється від тієї, що могла б здійснюватися за індукційним ефектом. У випадку дії індукційного ефекту не спостерігаються зміни в перекриванні електронних оболонок та їх зсуву до сусіднього σ -зв'язку, а помічається лише зміна величини полярності σ - або π -зв'язку.

Мезомерний ефект позначають зігнутою стрілкою \curvearrowright або \curvearrowleft , початок якої показує, які електрони (σ , π) зміщуються, а кінець стрілки – зв'язки або атоми, до яких проходить зміщення. Залежно від цього існують різні види спряження:

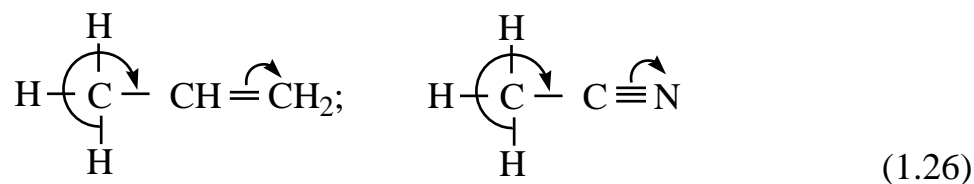
р- π -спряження



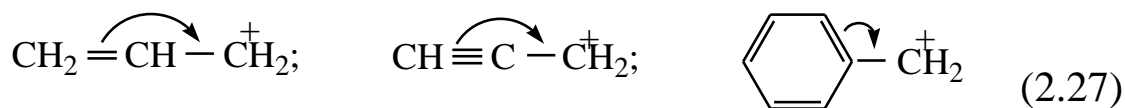
π - π -спряження



σ - π -спряження

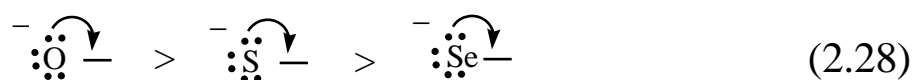


π -р-спряження

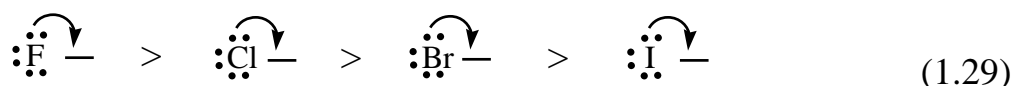


Мезомерний ефект замісника вважають позитивним (+M), якщо за рахунок спряження на скелеті атомів карбону збільшується електронна густина, ефект вважають негативним (-M), якщо на скелеті зменшується електронна густина. Сила $\pm M$ -ефекту залежить, головним чином, від електронної будови замісника.

Серед замісників, які проявляють +M-ефект найсильнішими донорами електронів є аніони. У межах однієї групи елементів +M-ефект їх аніонів зменшується зі збільшенням заряду ядра атома:



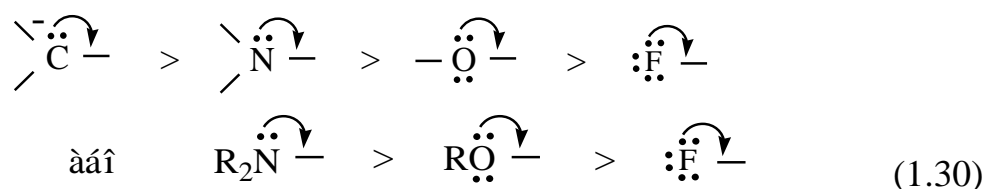
Для нейтральних атомів +M-ефект змінюється в такій самій послідовності, однак величина цього ефекту значно менша, ніж у відповідних аніонів:



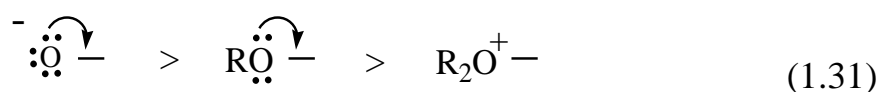
Зазначена закономірність у зміні +M-ефекту зумовлена такими причинами:

- Чим більший номер періоду, у якому перебуває елемент, тим більший розмір мають його зовнішні p -орбіталі й тим меншими будуть їх рухливість і можливість спряження з p -орбіталями атома карбону.
- Зі збільшенням розміру орбіталі зменшується середня густина електронного заряду в ній, а значить, і електронодонорні властивості орбіталі.

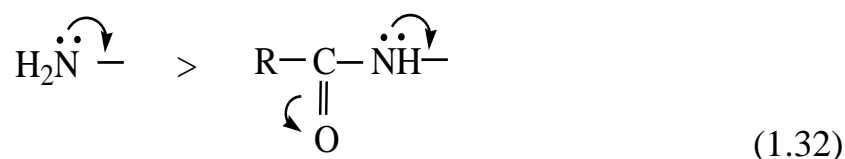
У межах періоду +M-ефект також зростає зі зменшенням заряду ядра атома (з неподіленою парою електронів):



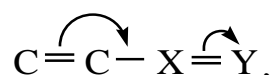
Крім того, здатність замісника проявляти +M-ефект зростає зі зменшенням електронегативності атомів:



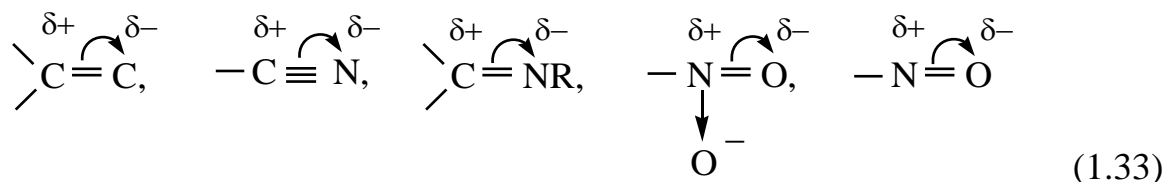
Нарешті, значення +М-ефекту буде зменшуватись у випадку наявності сильної електроноакцепторної групи близько атома з неподіленою парою електронів:



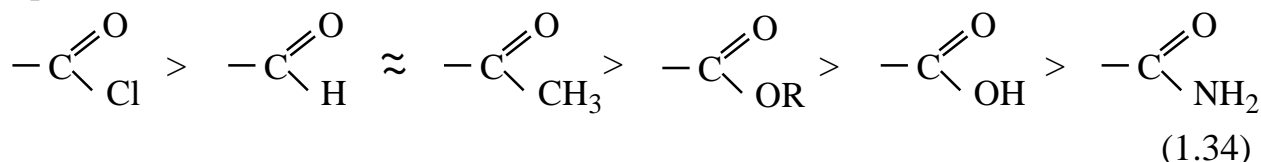
До замісників (акцепторів), які проявляють -М-ефект, належать ті, які мають вакантну низькорозташовану орбіталь (катіон C⁺) або подвійний зв'язок -C=Y. Найчастіше -М-ефект проявляється в сполуках типу



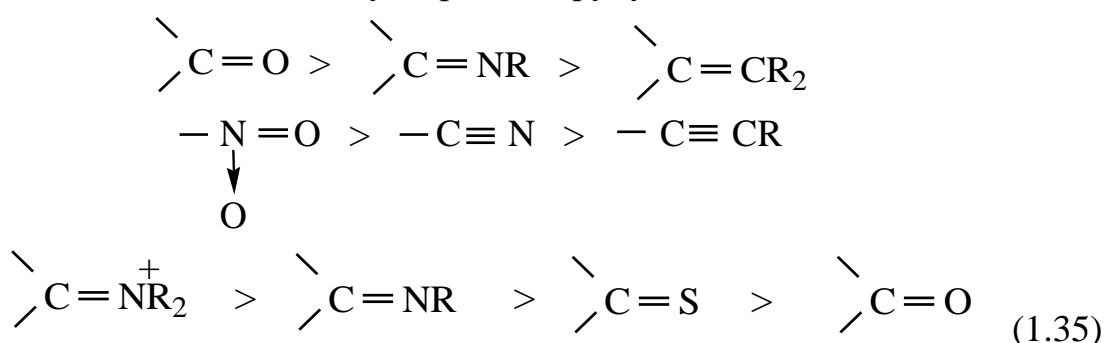
де група C=Y має таку природу



Карбонільна група C=O досить часто зустрічається у вигляді похідних карбоксильної групи, які за зменшенням -М-ефекту можуть бути розташовані в ряд:



-М-ефект збільшується зі збільшенням різниці між величинами електронегативності атомів, які утворюють групу C=Y:



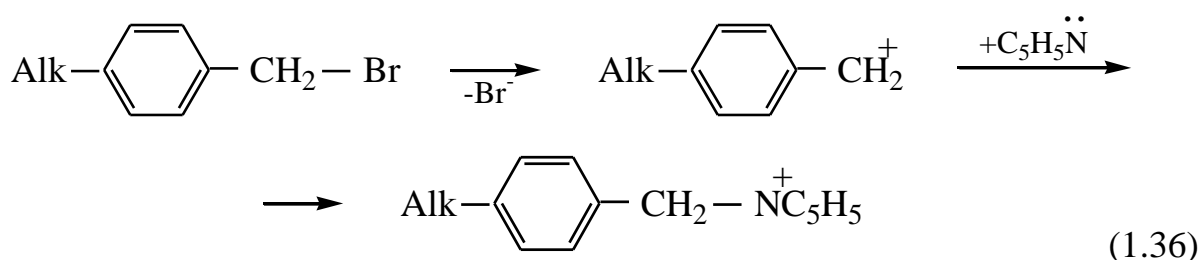
Крім того, -М-ефект існує в системах типу C=C-Y, де Y-замісник акцепторного типу, наприклад -CF₃, -CCl₃.

Вважається, що вплив мезомерного ефекту проявляється значно сильніше, ніж індукційний ефект. По ланцюгу сполуки він також згасає, але по ланцюгу подвійних зв'язків набагато повільніше.

1.2.3 Ефект надспряження

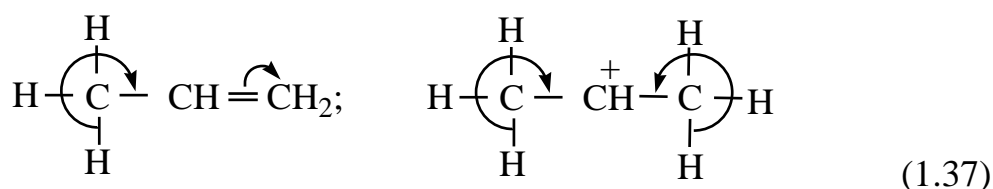
У разі розташування метильної групи поряд з атомом карбону, який перебуває в sp^2 - або sp -гібридному стані, тобто близько ненасиченого зв'язку або фрагмента молекули з вакантною p -орбіталлю, існує особлива природа ефекту спряження – надспряження (гіперкон'югація), який ще називають ефектом Наттана–Бейкера.

Зокрема, встановлено, що під час взаємодії n -алкілбензилбромідів з піридином алкільні групи збільшують швидкість реакції в такому порядку: $-CH_3 \gg -CH_2CH_3 > -CH(CH_3)_2 > -C(CH_3)_3$. Цей ряд є зворотним щодо індукційної дії алкільних замісників.



Згідно з I-ефектом, вплив *трет*-бутильної групи $-C(CH_3)_3$ на стабільність проміжного алкілбензильного карбокатиона повинен бути найбільшим, і це відповідало би прискореній швидкості реакції. У дійсності максимальна швидкість процесу спостерігається для метилу, а найменша – для *трет*-бутилу, тобто навпаки. Така залежність, для якої не підтверджується активність алкілів згідно з їх індукційною дією, характерна для багатьох реакцій – гідратування алкілпохідних етилену, гідролізу галогенопохідних дифенілметану, дисоціації n -алкілбензойних кислот.

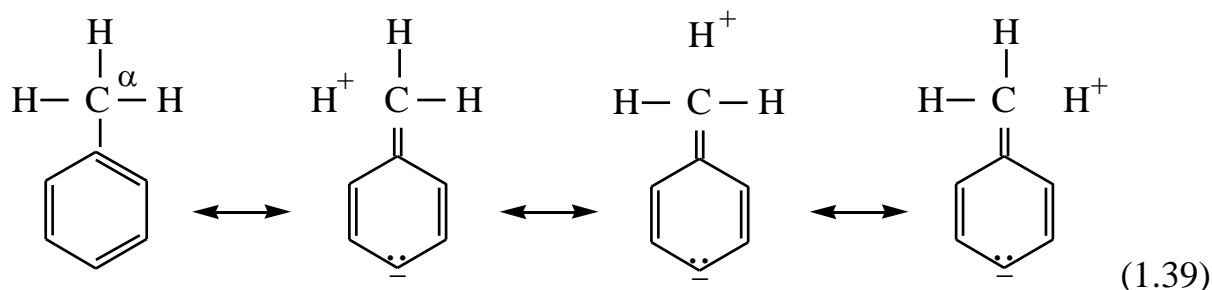
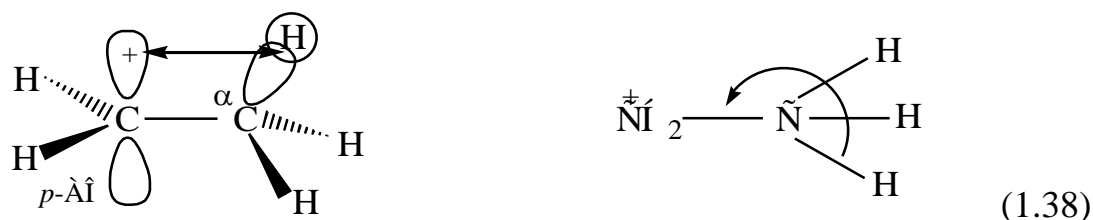
Методом молекулярних орбіталей показано, що стабільність проміжного карбокатиона зумовлена безпосереднім перекриванням (спряженням) електронних хмар σ_{C-H} -зв'язків алкілу з π -зв'язками або з вакантними p -орбіталями (Уеланд і Маллікен). Така взаємодія молекулярних орбіталей пояснюється σ - π - або σ - p -спряженням і може бути показана за допомогою мезомерних формул:



1-пропен σ - π ← Тип спряження → σ - p карбокатион

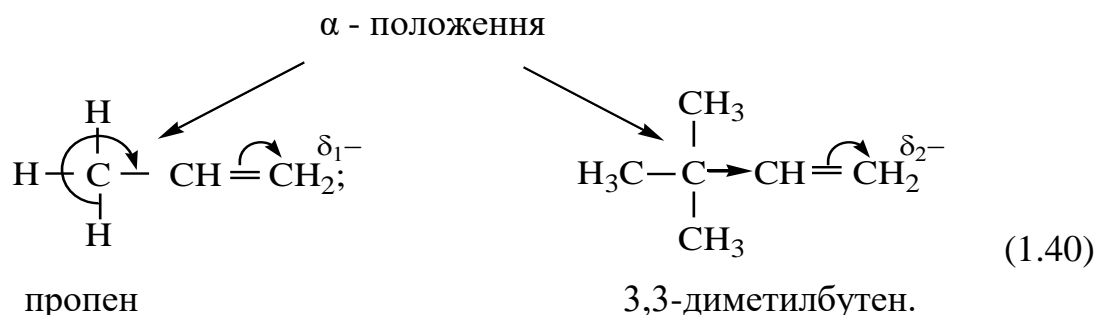
ізопропілу

Ефект гіперкон'югації позначається також за допомогою орбітальних зображень карбокатиона етилу ($-\sigma-p$ -спряження) (2.37) і граничних структур толуену ($\sigma-\pi$ -спряження) (1.47):



Наведені мезомерні, орбітальні та граничні структури ілюструють той факт, що атоми гідрогену С-Н-зв'язків в α -положенні до ненасиченого зв'язку або до атома з позитивним зарядом рухливіші й проявляють певною мірою властивості протона. Так, для 1-бутену атоми гідрогену в α -положенні проявляють “кислотний” характер, більш здатні до відриву H^+ , ніж атоми гідрогену метильної групи в β -положенні.

Крім того, гіперкон'югація пояснює, чому ізопропільний карбокатион стабільніший від карбокатиона *трет*-бутилу, якому ефект гіперкон'югації не властивий. З наведеного стає зрозумілим, чому для пропену заряд δ_1^- більший порівняно з аналогічним δ_2^- у 3,3-диметилбутені ($\delta_1^- > \delta_2^-$, але $+I(CH_3^-) < +I(CH_3)_3C^-$).



1.3 Конформаційна ізомерія органічних сполук

Різне просторове розміщення атомів у молекулах органічних сполук, які ідентичні за числом, природою і порядком сполучення атомів у молекулі, але різні за властивостями, становить суть явища стереоізомерії.

Багато органічних сполук легко піддаються ізомерним перетворенням, тобто переходять у сполуки іншої будови без зміни свого якісного й кількісного складу (без зміни брутто-формули). Для цього деколи достатньо нагрівати або діяти слабкими каталізаторами, якими можуть бути розчинники та стінки посуду. Нерідко потрібні більш жорсткі взаємодії – застосування концентрованих сильних кислот або основ. Широковідомі ізомерні перетворення, які проходять у циклічних перехідних станах.

Традиційно розрізняють структурну ізомерію і стереоізомерію. Стереоізомерія зумовлена такими причинами:

- строгою спрямованістю зв'язків у просторі, що визначає первинний каркас молекули, форма якого може змінюватися тільки у визначених межах. Розміщення атомів у цьому каркасі відносно визначених поверхонь, які проходять через вибрані зв'язки, називають конфігурацією молекули;

- наявністю або відсутністю в молекулі визначених елементів симетрії, що зв'язано з направленістю і формою МО;

- можливістю обертання навколо зв'язку, що з'єднує два сусідні атоми, тобто можливістю зміни валентних кутів.

Просторове розміщення ковалентних зв'язків атома залежить перш за все від кількості зв'язуючих і неподілених електронних пар на валентних орбіталах. Електронні пари на валентних орбіталах намагаються розміститися на максимальній відстані одна від одної, що пояснюється їх відштовхуванням. Звідси форма молекул визначається найбільш ймовірним розміщенням зв'язуючих і неподілених пар електронів у просторі.

Таблиця 1.3

Нормальні довжини зв'язків

Зв'язок	Довжина зв'язку, пм	Зв'язок	Довжина зв'язку, пм
C-H (алкани)	109	C-Br (бромалкани)	194
C-C (алкани)	154	C-I (йодалкани)	214
C-N (аміни)	147	C=C (алкени)	135
N-H (аміни)	101	C=N (оксими)	129
C-O (спирти)	143	C=O (кетони)	120
O-H (спирти)	96	C≡C (алкіни)	120
C-F (флуоралкани)	135	C≡N (нітрили)	116

C-Cl (хлоралкани)	177	C=C (бензен)	139
-------------------	-----	--------------	-----

Таблиця 2.4

Нормальні валентні кути

Зв'язок	Сполука	Валентний кут, град.	Зв'язок	Сполука	Валентний кут, град.
C-C-C	CH ₃ CH ₂ CH ₃	109°31'	H-C=C	CH ₂ =CH ₂	122
H-C-H	CH ₂ O	120	O-C=O	HCOOCH ₃	123
H-C=O	CH ₂ O	120	C-O-C	HCOOCH ₃	112
C-O-H	CH ₃ OH	105	C-C=O	CH ₃ CONH ₂	129
O-C=O	HCOOH	122	C-N-H	CH ₃ CONH ₂	107
Cl-C=O	CH ₃ COCl	123	C-C-N	CH ₃ CONH ₂	109
C-C-Cl	CH ₃ COCl	105	C≡C-H	HC≡CH	180
H-C-H	CH ₂ =CH ₂	116	C=C-H	C ₆ H ₆	120

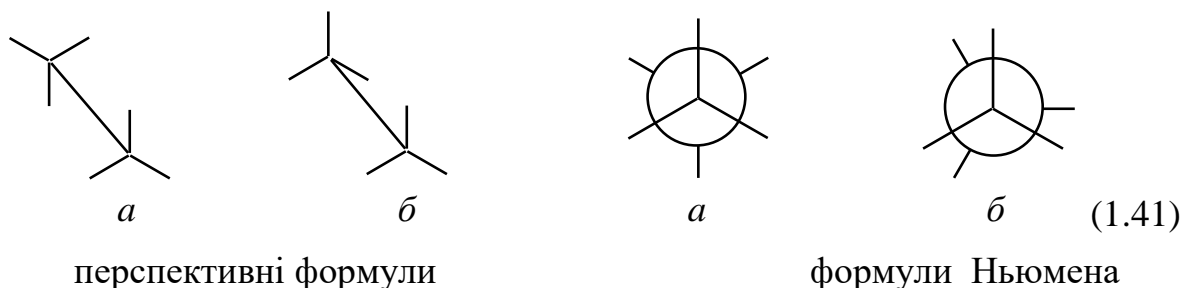
Довжини зв'язку й валентні кути змінюються в органічних сполуках незначно, їх середні значення наведені в табл. 1.3 і 1.4.

Значні відхилення у величинах енергій зв'язку рідкісні, оскільки енергії стиснення і розтягування зв'язків достатньо високі. Тоді як зміни валентних кутів до 10° не вимагають значних затрат енергії, тому валентні кути можуть як зменшуватися, так і збільшуватися. Відхилення від нормального валентного кута буде приводити до збільшення реакційної здатності таких молекул.

Стереохімічна (просторова) ізомерія, зумовлена просторовим розташуванням атомів у молекулі, підрозділяється на конформаційну (поворотну), геометричну й оптичну.

Конформаційна (поворотна) ізомерія – це визначена конфігурація молекули в просторі, що виникає в результаті обертання замісників навколо σ -зв'язку (C-C). Конформаційна ізомерія зумовлена наявністю бар'єрів обертання навколо простих зв'язків, навіть за відсутності просторових затруднень. Це – стереоізомерні структури, які знаходяться в динамічній рівновазі і відрізняються між собою стабільністю. Більш стабільні конфігурації, у яких молекули знаходяться більшу частину часу, називаються конформерами, або поворотними ізомерами. Конформери, у яких міжатомне відштовхування мінімальне, найбільш стабільні. Для зображення обертання навколо простих зв'язків використовують перспективні зображення формул і проекції М. Ньюмена (1955 р.). Проекції Ньюмена отримують, розглядаючи, наприклад,

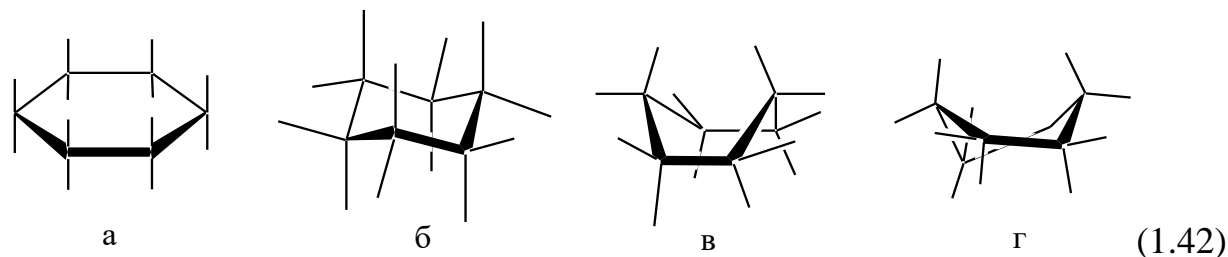
етан з торця (з фронту) по осі С–С. При цьому перший атом карбону перетворюється в крапку, другий – у коло. Таким чином можна представити дві крайні форми. Конформер *a* називається загальмованою формою, а конформер *б* – затіненою:



С. Пітцер 1936 року показав, що загальмована форма на 12,6 кДж/моль більш вигідна, ніж затінена. Це пояснюється посилюючим ефектом взаємного відштовхування ядер гідрогену між собою в конформері *б*. За кімнатної температури більшість молекул з відкритим ланцюгом зв'язків має достатній запас енергії для швидкого взаємного перетворення конформерів, які знаходяться в рівновазі один з одним.

Карбон, який зв'язаний із замісником подвійним зв'язком, може утворювати три конформери. Оскільки атоми гідрогену й галогенів володіють циліндриною симетрією, то такі замісники не викликають виникнення конформерів. Це ж характерно й стосовно ацетиленових і нітрильних груп.

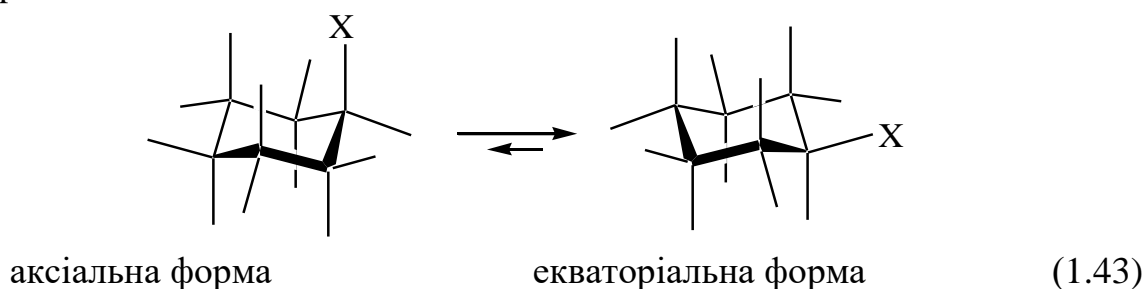
Утворення конформерів чітко проявляється у випадку циклоалканів. Наприклад, циклогексан міг би існувати у формі правильного шестикутника, для якого валентні кути С–С–С повинні складати 120° , а відхилення від нормального кута становити $10,5^\circ$ (таке відхилення називають кутовим напруженням). Крім того, для такої плоскої молекули всі атоми гідрогену мають знаходитися в енергетично невигідному затіненому положенні (*a*). Під час розгляду дійсної структури циклогексану виявилось, що молекула може існувати у вигляді двох різних конформацій, які називають конформацією “крісла” (*б*) і “ванни” (*в*).



Перехід від плоскої молекули *a* до конформера *б* дає вигоду в енергії близько 48 кДж/моль. Рівноважна суміш конформацій *б* і *в* містить 99 % конформації крісла-*б*. Більш низьку стабільність конформації ванни-*в*,

порівняно з формою крісла-*b*, відносять за рахунок взаємного відштовхування атомів гідрогену ванни *e* (розрахункова віддаль між ними 183 пм). Крім того, вісім гідрогенів, які розташовані по краях ванни, затінені. У дійсності для зменшення взаємного відштовхування гідрогенів циклогексан у формі ванни набуває форми вигнутої ванни (*г*).

У формі крісла циклогексан має два різних види атомів гідрогену – шість з них, які розміщені майже в площині молекули, називають екваторіальними, а шість інших – аксіальними. Уразі введення в молекулу об'ємних замісників, вони намагаються зайняти положення з меншим відштовхуванням – екваторіальне.

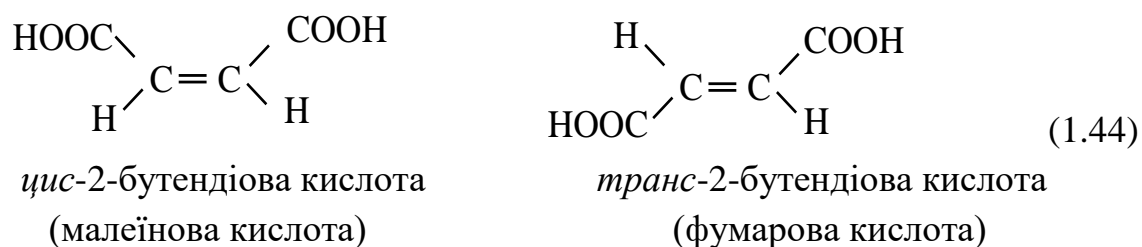


Перехід замісників може відбуватися й у зворотному напрямку, при цьому один кінець крісла піднімається, а інший опускається. Такий процес має назву *інверсії циклу*.

1.4 Геометрична ізомерія органічних сполук

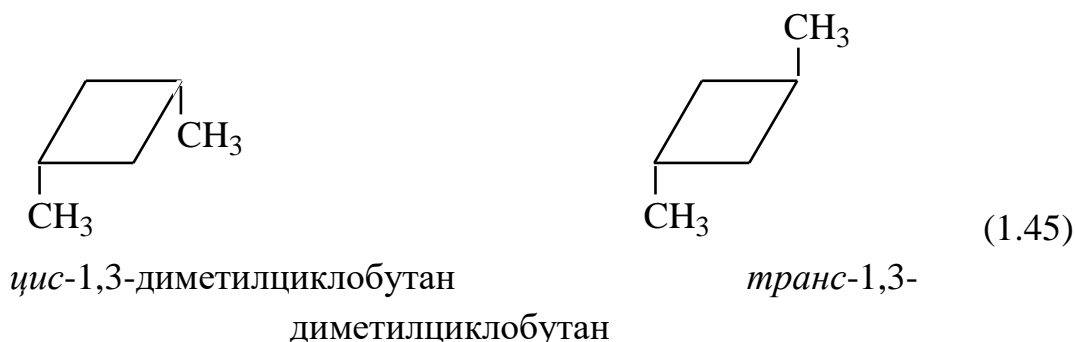
Геометрична ізомерія (цис-, транс-ізомерія або Z,E-ізомерія) проявляється в сполуках з подвійними зв'язками внаслідок неможливості вільного обертання замісників навколо них. Якщо площину, у якій перебуває одна група CH_2 етилену, повернути на 90° навколо осі σ -зв'язку карбон-карбон, π -зв'язок руйнується. Дві *p*-орбіталі, які при цьому утворюються, лежать під прямим кутом одна до одної й перекривання їх стає неможливим.

Приклад геометричної ізомерії – малеїнова й фумарова кислоти:



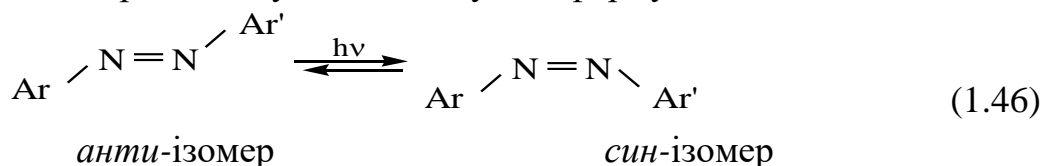
Ці речовини суттєво відрізняються за фізичними і хімічними властивостями (т.топл. першої 130°C , другої – 270°C ; малеїнова легко утворює ангідрид, фумарова тільки за 275°C втрачає воду й утворює малеїновий ангідрид).

Геометрична ізомерія виникає також у циклічних сполук за наявності двох замісників.

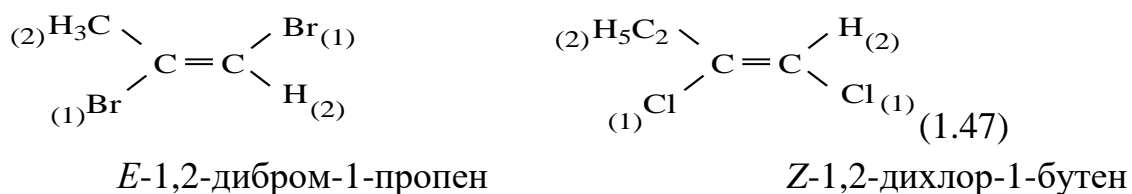


Утворення кільця надає молекулі жорсткості, оскільки обертання навколо кільцевих С-С-зв'язків виключене. У результаті цього *цис*- і *транс*-ізомери не можуть перетворюватися один в інший без розриву однієї або більшої кількості зв'язків.

Геометрична ізомерія можлива й для інших кратних зв'язків. Так, вона часто зустрічається для несиметричних оксимів, гідразонів й азосполук. Енергетичний бар'єр перетворення ізомерів у цьому випадку дещо нижчий. Але й тут ізомери можна виділити окремо. Наприклад, азобарвники перебувають лише у формі стабільного *анти*-ізомера, але під час фотоопромінення переходять у нестабільну *син*-форму.

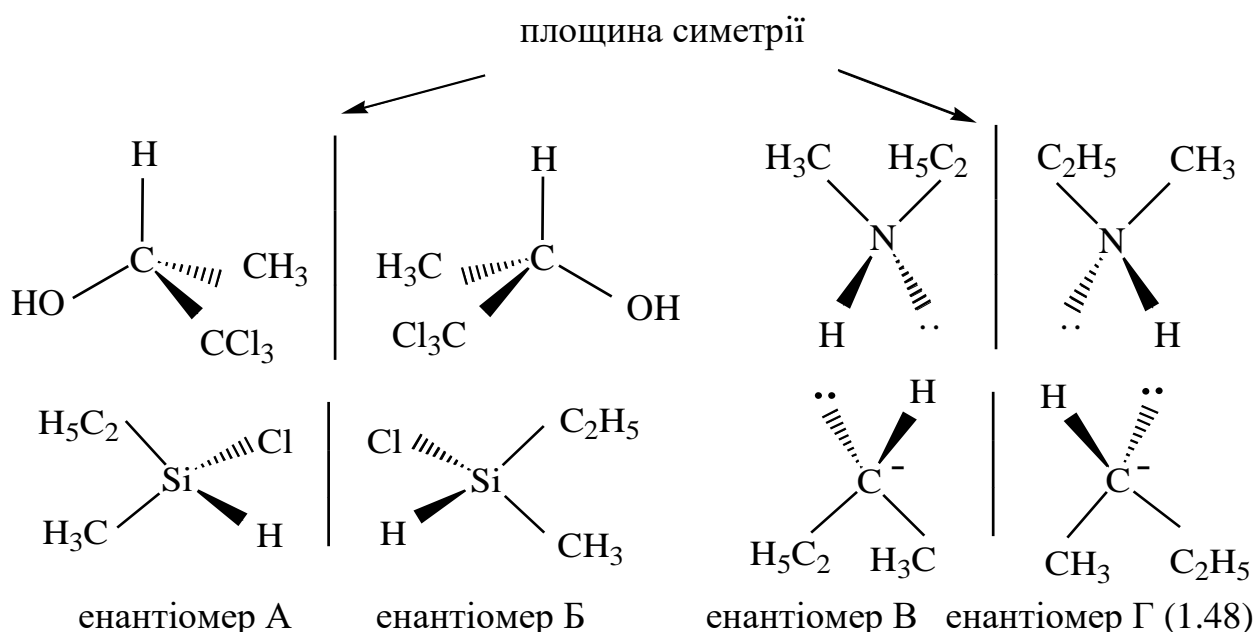


Терміни *цис*- і *транс*- зручні в разі наявності двох однакових замісників за подвійного зв'язку. У випадку, коли кількість замісників більше, ніж два за правилами IUPAC застосовують *Z,E*-номенклатуру. При цьому враховують розташування двох старших замісників за подвійного зв'язку. Якщо два старші замісники розташовані по різні боки кратного зв'язку, ізомер позначають *E* (від нім. Entgegen – напроти). Якщо обидва старші замісники розташовані по один бік кратного зв'язку, ізомер позначають *Z* (від нім. Zusammen – разом). Символи *Z* і *E* не слід плутати із *цис*- і *транс*-. Наприклад:



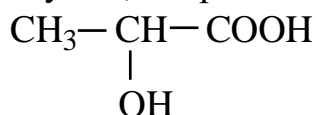
1.5 Оптична ізомерія органічних сполук

Оптична ізомерія (дзеркальна, енантіомерія), як встановлено Вант-Гоффом і Ле Белем, виникає в разі наявності чотирьох різних замісників біля одного атома карбону. Такий атом карбону називається асиметричним, або хіральним (від грець. хірос – рука). Будь-яку органічну сполуку з хіральним атомом карбону можна подати у вигляді двох просторових конфігурацій, які не збігаються при накладанні їх одна на одну. Якщо дві молекули з різною просторовою конфігурацією являють собою дзеркальні зображення, то ці два ізомери називаються енантіомерами (оптичними антиподами, оптичними ізомерами, дзеркальними ізомерами, стереоізомерами).

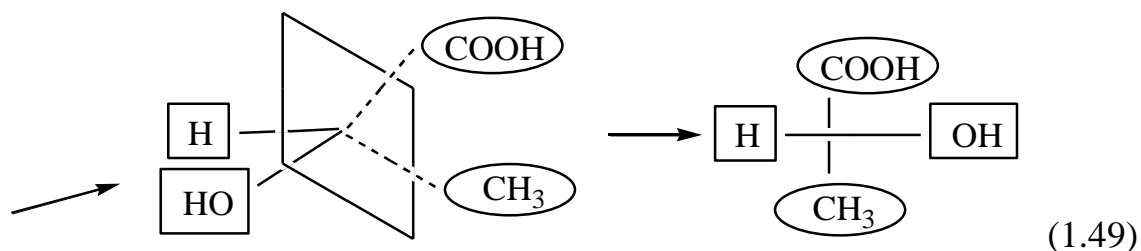


Фізичною константою, за якою, звичайно, розрізняють енантіомери, є їх здатність обертати площину поляризованого світла вліво або вправо. Конфігурації енантіомерів А і Б стабільні, тоді як енантіомери В можуть легко перетворюватися в Г, у результаті чого утворюється суміш, яка не обертає площину поляризованого світла. Оптична активність можлива тільки тоді, коли сполуки мають хіральні атоми (С) і конфігураційно стабільні.

Знаки обертання площини поляризованого світла позначають (+) і (-), іноді *d* (*dextro*) і *l* (*laevus*), що означає відповідно обертання площини поляризованого світла вправо та вліво. Зручно енантіомери на площині зображати проекційними формулами Е. Фішера (1891 р.). Часто при цьому хіральний атом карбону не вказують, наприклад:

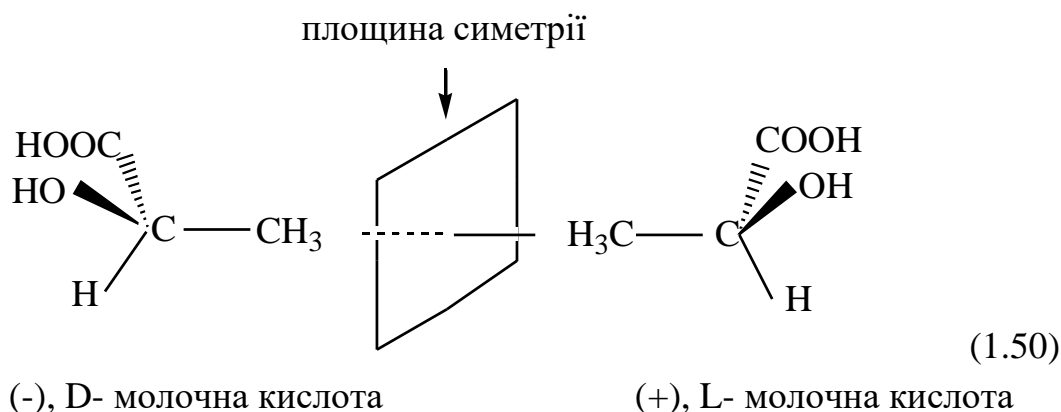


2-гідроксипропанова кислота (молочна кислота)



(1.49)

При цьому, залежно від очей спостерігача, замісники $-\text{COOH}$ і $-\text{CH}_3$, що розташовані від нас за площиною креслення, розміщуються вертикально, а замісники $-\text{H}$ і $-\text{OH}$, що звернені в наш бік, – горизонтально. Енантіомери молочної кислоти зображаються:



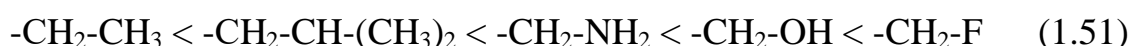
(1.50)

Кожна тетраедрична модель з хіральним атомом карбону може бути представлена дванадцятьма різними проекціями Фішера – залежно від розташування замісників тримірної проекції і площини спостереження. За правилами IUPAC, головну функцію (функціональну групу) поміщають зверху, а головний ланцюг розміщують вертикально.

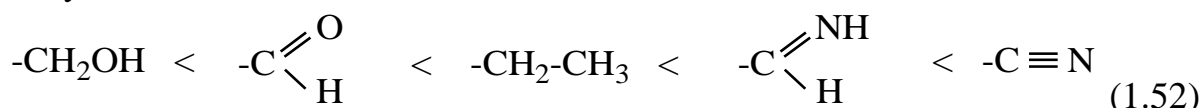
Установити абсолютну конфігурацію енантіомерів хімічними шляхами неможливо. У 1891 році Фішер і Розанов (1906 р.) запропонували використовувати як відносний внутрішній стандарт правообертаючий (+) – гліцеринний альдегід, якому довільно приписали конфігурацію D, а його лівообертаючому антиподу – L. Причому не слід позначення конфігурацій D і L плутати з прописними *d* і *l*, які вказують усього лише на знак обертання площини поляризованого світла, тоді як D і L позначають знаходження HO-групи – (D) справа, а (L) зліва від центру.

1951 року Дж. М. Бійо, Ф. Пірдмен і Дж. Ван-Боммель за допомогою рентгеноструктурного аналізу винних кислот визначили істинне просторове розташування атомів, що дозволило підтвердити правильність вибору D і L – конфігурації гліцеринного альдегіду. Крім того, з'явилася можливість

установлювати абсолютні конфігурації інших енантіомерів. Сьогодні D і L-позначення збережені тільки для гідрокислот, амінокислот і вуглеводів. 1956 року Р. Кан, К. Інгольд і В. Прелог запропонували універсальну R,S-систему позначення просторового розташування атомів (замісників), яка ґрунтується на визначенні старшинства замісників близько до хірального центру (правило старшинства). Старшинство атомів зростає в міру зростання атомного номера елемента. Так, наймолодший замісник – водень, потім ідуть -Li, -Be, -B, -C, -N, -O, -F і т. п. У випадку функціональних груп старшинство визначається природою першого атома ($-\text{SO}_3\text{H} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > \text{CH}_3$), а в разі їх рівності – природою другого атома

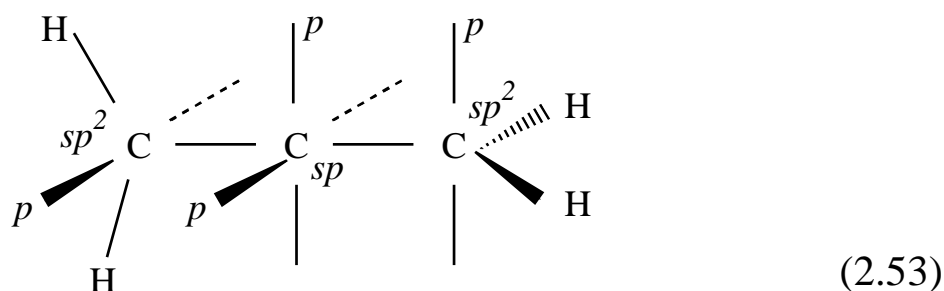


У групах з різними типами зв'язку старшинство зростає в такому порядку:



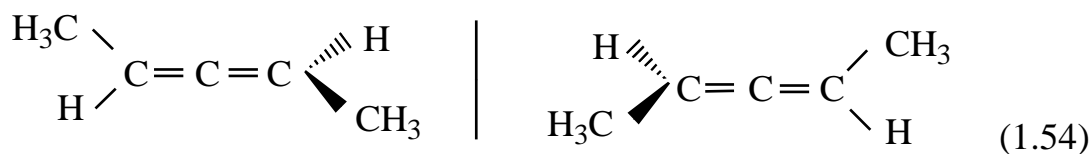
Для застосування R,S-номенклатури молекулу необхідно розташувати в просторі таким чином, щоб очі спостерігача знаходилися на осі хірального центру – молодший замісник (часто зв'язок C–H). Якщо при цьому старшинство трьох замісників, що залишилися, зменшується за годинниковою стрілкою ($b < c < d$), то конфігурація позначається R (rectus – правий), а якщо проти годинникової стрілки ($d < c < b$), то S (sinister – лівий). Коли є декілька хіральних атомів карбону (центрів), необхідно розглядати кожен із них окремо.

Оптична активність може бути зумовлена не тільки наявністю асиметричного атома карбону, але й молекулярної асиметрії. Аллен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ найпростіший гідрокарбон, який містить кумульовані подвійні зв'язки. *p*-Орбіталі центрального *sp*-гібридизованого атома карбону, які утворюють π -зв'язки, перпендикулярні одна до одної.



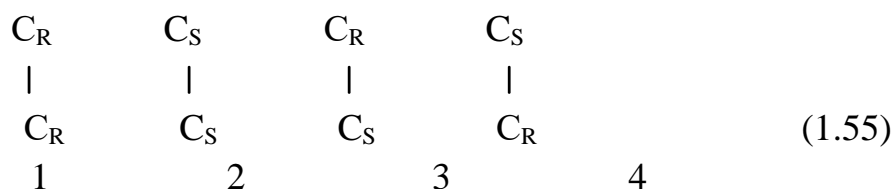
Молекула пропадієну в разі двох однакових або різних замісників близько до різних атомів карбону стає хіральною й існує у вигляді двох

антиподів. Наприклад, для 2,3-пентадієну
 $\text{CH}_3\text{-CH=C=CH-CH}_3$



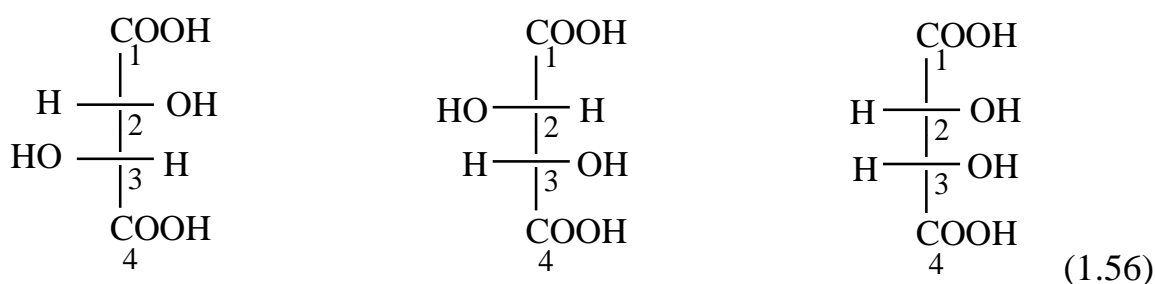
антиподи

Збільшення розмірів органічних молекул приводить до появи можливості існування багатьох хіральних центрів. Велика кількість природних речовин містять їх від двох до десяти, а молекули білків – сотні. Якщо в молекулі присутні два асиметричні атоми карбону, позначимо їх залежно від абсолютної конфігурації C_R і C_S . Тоді можемо навести чотири їх комбінації:



Сполуки 1 і 2 енантіомери, 3 і 4 однакові. Сполуки 1 і 2 є стереоізомерами сполуки 3, оскільки відрізняються лише конфігурацією хіального центру. Сполуки 1 і 3 (або 2 і 3) є діастереомерами. Тобто стереоізомери, які не є енантіомерами, називають *діастереомерами*. Пару енантіомерів називають *D,L-формами*, а сполуку 3 – *мезо-формою*, яка оптично неактивна.

Проекції Фішера для винної кислоти ($\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$) мають вигляд:



D-винна кислота

L-винна кислота

мезо-винна кислота

D-винна кислота ($2R, 3R$; природна винна кислота) і L-винна кислота ($2S, 3S$; синтетична винна кислота) є енантіомерами, *мезо*-винна кислота ($2R, 3S$) – винна кислота, яка не розділяється на стереоізомери, діастереомерна D-L-кислотам. Можливе існування ще одної винної кислоти – природної виноградної, яка розділяється на стереоізомери, і є сумішшю (рацематом) D- і L-винних кислот.

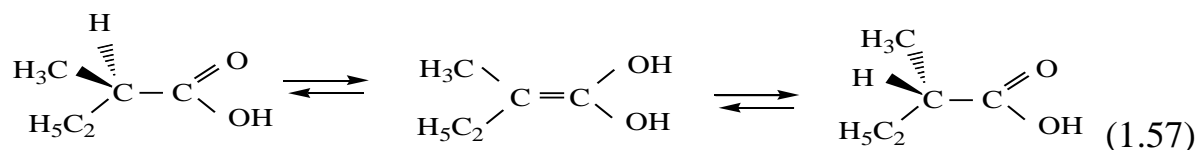
На відміну від енантіомерів, які проявляють практично однакові властивості за будь-яких умов (окрім оптичних властивостей), діастереомери мають різні властивості (табл. 2.5). Рацемат винної – виноградна кислота має значно вищу температуру топлення і меншу розчинність, ніж енантіомери, які входять в її склад.

Таблиця 2.5

Фізичні властивості винних кислот

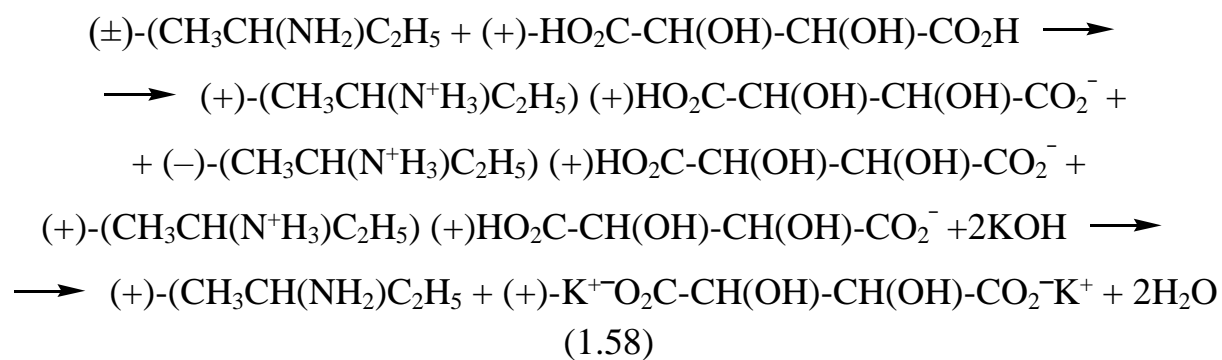
Винна кислота	Питоме обертання у воді, градуси	$t_{\text{топл.}}, ^\circ\text{C}$	Питома вага	Розчинність у воді за 25°C , г/100 г
L (-)	-11,98	170	1,760	147
D (+)	+11,98	170	1,760	147
D,L (\pm)	0,00	205	1,687	25
мезо-	0,00	140	1,666	120 (15°C)

Рацемізація – це процес перетворення оптично активного стереоізомера в рацемат. Так, під час нагрівання 2-метилбутанової кислоти її оптична активність повільно щезає і, врешті, утворюється рацемат. У кислому середовищі має місце утворення плоскої нестійкої сполуки – *гем-ендіолу* – під час переміщення гідрогену α -карбону до кисню карбоксильної групи. У випадку зворотної реакції атака гідрогеном плоскої молекули одночасно може проходити у двох напрямках. Як результат реакції, утворення рівних кількостей обох енантіомерів – рацемату:



Але часто виникає необхідність отримати індивідуальний ізомер. Класичний метод їх розділення полягає в перетворенні їх у два діастереомери з наступним розділенням звичайними лабораторними методами (властивості діастереомерів суттєво відрізняються). Для розділення енантіомерів зручно використовувати реакцію нейтралізації; як основи беруть аміни з хіральним атомом карбону, з кислот – карбонові кислоти. Наприклад, необхідно отримати оптично активний *втор*-бутиламін $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$ (знак * – хіральний атом) з рацемічного *втор*-бутиламіну за допомогою (+)-винної кислоти. Під час взаємодії з кислотою утворюється два діастереомери, з яких сіль (+,+)

реагентів малорозчинна і її легко можна відділити перекристалізацією від (+,-)-солі, яка добре розчинна у воді. Індивідуальні солі обробляють розчином лугу й виділяють оптично чистий (+)- і (-)-втор-бутиламін.



РОЗДІЛ 2. МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

2.1 Основні поняття про механізм реакції.

Сьогодні

кількість синтезованих органічних сполук обчислюється мільйонами, кількість реакцій, у яких вони беруть участь, – сотнями тисяч. Зрозуміло, що запам'ятати всі можливі перетворення органічних сполук неможливо. На початкових етапах розвитку хіміків-органіків цікавило, яка речовина утвориться, якщо на деяку сполуку подіяти певними, вибраними реагентами. Пізніше на перший план вийшло питання про шляхи синтезу конкретної речовини. Розвиток хімії, нагромадження знань про хімічні перетворення змусили дослідників замислитися про типові механізми протікання реакцій органічних сполук у часі, напрямок і послідовність атаки одних реагентів іншими, структуру проміжних сполук та перехідних станів, залежність будови продуктів реакції від будови вихідних сполук.

Хімічні реакції за своєю суттю є процесами, під час яких одні хімічні зв'язки в молекулі розриваються, а інші – нові утворюються, тобто проходить перерозподіл електронної густини в молекулах. У більшості випадків реакції між органічними речовинами супроводжуються декількома такими перетвореннями. Процес зникнення одних зв'язків і появи інших у багатостадійному перетворенні має назву *елементарного акту реакції*, а атоми, поблизу яких ці зміни відбуваються, зветься *реакційними центрами*. Зрозуміло, що як реакційний центр, у першу чергу, будуть виступати ті атоми, електродонорний або електроакцепторний характер яких виражений найбільш чітко й атака яких не викликає просторових затруднень. Якщо в молекулі є тільки один такий реакційний центр, можна очікувати, що реакція буде проходити, в основному, тільки в цій групі атомів. За наявності кількох реакційних центрів реакція може протікати в кількох напрямках.

Перелік елементарних актів включає ініціювання – електронне збудження, окиснення і відновлення, дисоціацію і асоціацію та синхронні процеси. Під електронним збудженням (ініціюванням) розуміють поглинання енергії, яке приводить до переходу електрона на ВЗМО (вища збуджена молекулярна орбіталь) або на НВМО (нижча валентна молекулярна орбіталь):



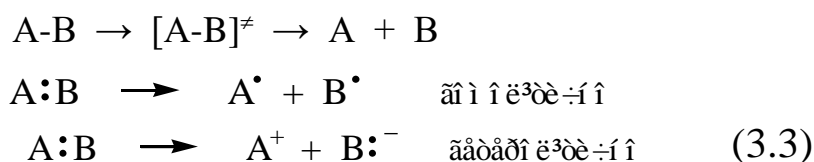
Такий електронний збуджений стан може бути досягнутий через нагрівання до високої температури або поглинання кванта світла чи іншого випромінювання. Оскільки для термічного електронного збудження необхідна висока температура, а для фотохімічного достатнє опромінення видимим або

УФ-світлом, перший і другий випадки для хімічних реакцій у присутності каталізаторів чи ініціаторів зустрічаються частіше.

Під елементарним актом у реакціях окиснення (іонізація) і відновлення (спорідненість до електрона) розуміють приєднання або відщеплення одного електрона:

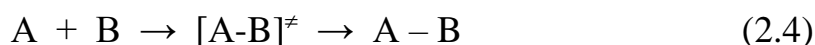


Акти окиснення-відновлення як реакції переміщення електронів не супроводжуються розривом або утворенням зв'язків, тому їх енергія активації незначна. У розчинах елементарний акт окиснення може реалізуватися за допомогою розчинника чи на аноді, а відновлення – на катоді. Дисоціація являє собою елементарний акт, під час якого проходить тільки тимчасовий розрив-дисоціація зв'язку:

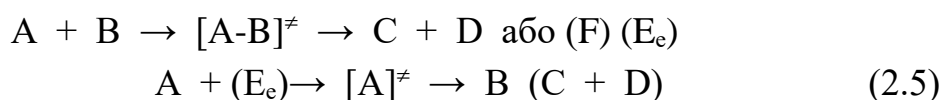


Якщо не враховувати впливу подальшої сольватації, енергія дисоціації значною мірою залежить від енергії дисоціації зв'язку, який розривається, і ця величина може бути достатньо великою. Дисоціація проходить як гомолітично (з утворенням вільних радикалів), так і гетеролітично (з утворенням іонів). При цьому гомоліз переважно проходить у газовій фазі, гетероліз – переважно в розчинах.

Асоціація являє собою акт приєднання, протилежний дисоціації:



При цьому зв'язки тільки утворюються і виділяється енергія зв'язку. Під час проходження синхронного елементарного акту процес розриву й утворення зв'язків проходить одночасно (синхронно) або майже одночасно. Енергія (E_c), яка виділяється під час утворення нового зв'язку, компенсує затрати на розрив старого.



У випадку першої реакції утворюються дві (C і D) або одна (F) нові сполуки, тоді як під час другої – ізомеризація з поглинанням енергії (E_c) (з утворенням сполуки B) або ізомеризація і наступний розклад (утворюються дві нові сполуки – C і D).

Продукти, які беруть участь у хімічній реакції прийнято умовно розділяти на *реагент* і *субстрат*. Такий розподіл є достатньо умовним,

оскільки під реагентом розуміють продукт неорганічного або органічного походження з простішою будовою, а під субстратом – органічний продукт складнішої будови, на який діє реагент. Якщо в реакцію вступають дві органічні сполуки, реагент несе негативний заряд або має активну неподілену пару електронів.

Реагенти, які мають понижену електронну густину, називають *електрофілами*, бо вони атакують органічні субстрати з підвищеною електронною густиною. І, навпаки, реагенти, які збагачені електронною густиною і реагують із субстратом з пониженою електронною густиною, називають *нуклеофілами*.

Якщо вихідні речовини можуть перетворюватися у два або більше альтернативних продукти реакції, тоді їх співвідношення часто визначається відносними швидкостями їх утворення: чим швидше утворюється даний продукт, тим більший його вміст у продуктах реакції. У такому разі говорять про кінетичний контроль реакції. А коли реакції утворення кінцевих продуктів зворотні, їх співвідношення буде визначатися їх стабільністю. Тоді говорять про термодинамічний контроль. Згідно з другим законом термодинаміки, вільна енергія Гіббса G пов'язана з тепловим ефектом реакції (ентальпією) H і ступенем упорядкованості системи (ентропією) S рівнянням:

$$G = H - TS \quad (2.6)$$

Тоді зміна вільної енергії в процесі реакції за даної абсолютної температури T складає

$$dG = dH - TdS \quad (2.7)$$

і пов'язана з константою рівноваги K в перерахунку на 1 моль за тиску 1 атм:

$$-dG = 2,303RT \lg K \quad (2.8)$$

Це рівняння показує, що чим сильніше зменшується вільна енергія під час переходу від вихідних речовин до продуктів реакції, тим більша величина K і тим вища концентрація продуктів реакції.

Вклад зміни теплоти реакції можна оцінити за різницею енергій зв'язків вихідних і кінцевих продуктів реакції. Ентропійна складова відображає кількість можливих способів, за допомогою яких загальна енергія системи розподілена між молекулами. Так, реакції, які проходять зі збільшенням кількості частинок (наприклад, відщеплення), супроводжуються суттєвим збільшенням ентропії, що може навіть перевищувати ендотермічний ефект реакції. У випадку реакцій приєднання від'ємна величина ентальпії може компенсувати екзотермічний ефект реакції. У разі збігу впливу ентропійної і

ентальпійної складових можна очікувати значну зміну вільної енергії системи й, відповідно, збільшення величини константи рівноваги. Необхідно пам'ятати, що ентропійна складова включає температуру, яка може привести до зміни відносного вкладу ентропійної і ентальпійної складових залежно від температури.

Багатостадійні реакції протікають за участю нестабільних в умовах реакції сполук, які виникають на одній стадії і зникають на іншій, – *проміжних сполук*. Часто такі проміжні сполуки в певних умовах можна виділити або визначити їх присутність. Із цих проміжних сполук найбільш важливі ті, що містять атоми карбону в аномальному валентному стані. В органічній хімії відомо чотири типи часток, у яких валентність атома карбону відмінна від чотирьох. Вони отримали відповідні назви й часто зустрічаються в органічних реакціях. *Іони*, що мають негативно заряджений карбон, називають *карбаніонами*, а ті, що мають позитивний заряд, – *карбокатионами*. Нейтральні сполуки, які містять атом карбону з одним неспареним електроном, звуться *вільними радикалами*. Нейтральні утворення, що містять карбон з двома неподіленими електронами, що має тільки шість електронів, називають *карбенами*:



Із цих чотирьох часток лише в карбаніонах атом карбону оточений повним октетом електронів, інші три є електронodefіцитними. Зазвичай це короткоживучі частки, які існують переважно в розчинах виключно у вигляді інтермедіатів, які зазнають швидке перетворення в більш стабільні молекули. У такому випадку всі фактори, що стабілізують проміжні сполуки, будуть приводити до збільшення ймовірності протікання реакцій через їх проміжне утворення.

Як правило, швидкість окремих стадій багатостадійних реакцій відрізняється. Завжди знайдеться стадія реакції, яка протікає з найнижчою швидкістю; така стадія називається *лімітуючою стадією реакції* і її швидкість буде визначати швидкість усієї реакції. Залежно від того, скільки сполук або часток бере участь у лімітуючій стадії, органічні реакції поділяються на *моно-* і *бімолекулярні*. Як тільки встановлена стадія, яка визначає швидкість реакції, постає проблема вивчити вплив зміни в структурі й в умовах проведення реакції на перебіг процесу.

Утворення нової конфігурації може вимагати від молекул зміну їх первинної будови, а після закінчення реакції знову набрати звичайну форму. Молекули реагенту й субстрату повинні пройти деякий *перехідний стан*, який прийнято позначати індексом (\neq). На відміну від проміжних сполук перехідний стан є ситуативним. Оскільки він має практично нульовий час існування, його неможливо спостерігати безпосередньо й про його геометрію можна зробити висновок тільки на основі непрямих даних. Часто такі висновки достатньо обґрунтовані. Наприклад, у реакції між CH_3I і I^- (реакція, за якої продукт ідентичний вихідній сполуці), перехідний стан повинен бути абсолютно симетричним. Але в багатьох реакціях неможливо прийти до таких легких висновків, тоді “допомагає правило Гемонда: *Геометрія перехідного стану подібна на геометрію тих речовин, до яких він наближається за вільною енергією, і це стосується кожної стадії реакції*. Так, у разі екзотермічної реакції перехідний стан більше подібний на реагенти, ніж на продукти. Як правило, геометрія перехідного стану для кінетично контрольованих реакцій ближча до реагентів, у той час як для термодинамічно контрольованих реакцій ближча до продуктів реакції. Про структуру проміжних сполук (інтермедіатів), зазвичай, відомо більше й достовірніше, ніж про структуру перехідного стану. Тому відомості про інтермедіати часто використовують для пояснення перехідного стану.

Вплив каталізаторів, які збільшують швидкість реакції, полягає в тому, що вони ініціюють реакцію, яка вимагає меншої енергії активації утворення перехідного стану. Тобто може мати місце утворення нового, більш стабільного, перехідного стану.

Таким чином, під *механізмом реакції* розуміють схему, у якій показані реагент, субстрат і продукти реакції, зображені елементарні акти реакції, відзначені реакційні центри, проміжні сполуки та перехідні стани.

Залежно від того, яким чином розривається зв'язок, механізми органічних реакцій можна розділити на три типи:

1. Якщо при розриві зв'язку обидва електрони залишаються в одного з фрагментів, механізм називають *гетеролітичним* або іонним. Такі реакції, зазвичай, включають іонні інтермедіати, хоча це й не обов'язково. Важливим моментом цього типу реакцій є те, що електрони ніколи не бувають неспареними. У гетеролітичних реакціях реагент віддає або приймає електронну пару від субстрату.

2. Коли при розриві зв'язку утворюються фрагменти, кожен з яких несе по одному електрону, тобто вільні радикали, механізм називають *гомолітичним* або вільнорадикальним.

3. До третього типу механізмів належать реакції, при яких електрони (зазвичай шість або інша кількість) рухаються по замкнутому кільцю. У таких реакціях не утворюються іони або вільні радикали, неможливо сказати, спарені чи неспарені електрони, що рухаються. Реакції з механізмом такого типу називають *періциклічними* або синхронними.

Залежно від структурних співвідношень між вихідними й кінцевими продуктами, органічні перетворення поділяються на реакції заміщення (символ S), приєднання (символ A) і відщеплення (символ E). У деяких випадках окремо виділяють реакції перегруповання й окисно-відновні реакції. Відповідно до природи реагента, органічні реакції поділяють на електрофільні (символ E), нуклеофільні (символ N) і вільнорадикальні (символ R). У разі іонної реакції двох органічних молекул реагентом виступає іон з меншою енергією, а якщо енергії близькі – нуклеофіл. З урахуванням молекулярності механізми органічних реакцій позначають набором символів. Наприклад: SN2- бімолекулярна реакція нуклеофільного заміщення; AE1 – мономолекулярна реакція електрофільного приєднання.

2.2 Структура й реакційна здатність

Для того, щоб зробити правильний вибір на користь одного або іншого механізму реакції й у кінцевому варіанті правильно передбачити перебіг реакції, необхідно використати дані про структуру реагентів, проміжні сполуки та перехідні стани.

Здатність речовини вступати в певні реакції, реагувати з більшою або меншою швидкістю називають *реакційною здатністю*. Вона може розглядатися тільки стосовно певного реагенту або реагентів певної природи. Розглядаючи реакційну здатність, важливо визначити такі параметри: енергії зв'язків між атомами в молекулі субстрату, наявність або відсутність реакційних центрів з певними електронними властивостями, доступність реакційних центрів для атаки реагентами.

Енергію, яка виділяється під час утворення хімічного зв'язку, називають *енергією зв'язку*. Енергію, яку необхідно затратити для гомолітичного розщеплення, називають *енергією дисоціації*. Для двохатомних молекул величини цих енергій однакові, але для багатоатомних їх співвідношення складніше. Загалом вважається, що зв'язок тим міцніший, чим більша його енергія. Енергія більшості зв'язків органічних сполук перебуває в межах 300–600 кДж·моль⁻¹ (табл. 2.1), а найбільше значення має потрійний N≡N зв'язок з енергією 942 кДж·моль⁻¹.

Наведені дані енергій зв'язку дають можливість передбачити певний характер реакційної здатності сполук, що містять такі зв'язки.

Таблиця 2.1

Енергія зв'язку

Зв'язок $E_{зв}$, кДж·моль ⁻¹	Зв'язок $E_{зв}$, кДж·моль ⁻¹	Зв'язок $E_{зв}$, кДж·моль ⁻¹
H-H 432	C-I 213	O=O 493
C-C 345	C-O 357	N=N 418
N-N 167	C-N 304	S=O 498
F-F 154	H-O 459	N=O 607
Cl-Cl 239	H-Cl 428	C≡C 835
Br-Br 190	H-F 565	C≡N 887
C-H 411	O-O 142	C-S 272
C-F 485	C=C 602	C-Li 200
C-Cl 327	C=O 798	C-Zn 176
C-Br 285	C=N 615	C-B 364

Так сполуки, які містять C-C і C-H зв'язки, будуть важко вступати в хімічні перетворення, тоді як сполуки зі зв'язками Hal-Hal, O-O (у даному випадку в пероксидах), C-I будуть дисоціювати (реагувати) легко. Кратні зв'язки C=C і C≡C будуть схильні до реакцій приєднання, тоді як зв'язок C=O буде більш енергетично вигідним, порівняно з C-O зв'язком. Низька міцність зв'язків C-M (метал) указує на високу реакційну здатність таких сполук.

Крім енергії зв'язку, особливо для реакцій за гетерогенним (іонним) механізмом, на реакційну здатність буде впливати величина заряду на реакційному центрі. Для успішного проходження таких реакцій бажана наявність повного або часткового позитивного чи негативного заряду. Якщо величина цього заряду є недостатньою для безпосередньої атаки реагентом, його можна збільшити, використовуючи реагенти-каталізатори.

Для визначення характеру зміщення електронної густини від одного атома до іншого користуються значеннями електронегативності елементів або величини дипольного моменту зв'язку. Електронегативністю зручно користуватися для первинної оцінки характеру зміщення електронної густини. Але електронегативність елемента не є постійною характеристикою для його

атомів у різних молекулах, а залежить від його валентного стану й оточення. Для кількісної оцінки ступеня розподілу зарядів між зв'язаними атомами використовують величину дипольних моментів зв'язків і функціональних груп (табл. 2.2). Як видно з таблиці, зв'язок C-H малополяризований, висока енергія зв'язку та низька поляризованість будуть зумовлювати його низьку реакційну здатність.

Таблиця 2.2

Дипольні моменти деяких зв'язків $A^{\delta+}-B^{\delta-}$

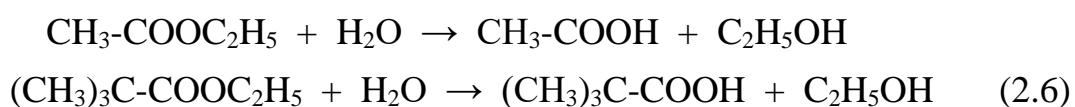
Зв'язок	μ , Д	Зв'язок	μ , Д	Зв'язок	μ , Д
H-C	0,4	C-Cl	1,47	C \equiv N	11,8
H-N	1,33	C-Br	1,42	C-OCH ₃	1,3
H-Br	0,74	C-I	1,25	C-NH ₂	1,3
H-Cl	1,03	C-O	0,74	C-OH	1,5
H-N	1,33	C-N	0,22	C-CO ₂ H	1,7
H-O	1,51	C=O	2,3	C-CHO	2,7
H-S	0,68	C=N	0,9	C-NO ₂	4,0
C-F	1,39	C=S	2,0	C-CN	4,2

Поляризація зв'язку C-Hal значно більша й можна очікувати, що позитивно заряджений атом карбону легко повинен піддаватися атаці нуклеофілами. При кратному зв'язку C-гетероатом найбільш поляризованою є карбонільна група, де атом карбону повинен легко взаємодіяти з нуклеофілами, а атом кисню – з протоном. Висока електронегативність карбонільної, нітро- та ціано-груп повинна приводити до зростання кислотності α -гідрогенів.

Введення в органічну молекулу тих або інших замісників поряд з реакційним центром може суттєво впливати на реакційну здатність. Енергія зв'язку змінюється несуттєво в разі введення замісників, але характер перерозподілу електронної густини залежно від його природи може істотно змінюватися. Так, введення електронодонорних замісників повинне сприяти електрофільній атаці реакційного центра, тоді як електроноакцепторні замісники сприяють нуклеофільній атаці.

Для успішного проходження реакції субстрату й реагенту необхідною умовою є безпосередня атака реагентом реакційного центра. Просторове розташування зв'язків атома карбону передбачає, що така атака може проходити зі двох напрямків: атака з фронту (спереду) і атака з тилу (ззаду).

У разі атаки нуклеофілом, який несе із собою пару електронів, ця орбіталь може перекриватися частково з орбітальною центрального атома карбону тільки тією мірою, при якій група, що відривається відділяється, зі своїми електронами, в іншому випадку в карбоні було б більше восьми електронів на зовнішній оболонці. Оскільки електронні хмари відштовхуються, нова група атакує молекулу субстрату ззаду під кутом 180° до групи, яка відривається, так, що при цьому спостерігається обертання конфігурації. Розгалуження в α - і β -положеннях знижують їх швидкість. Третинні сполуки практично не реагують за механізмом бімолекулярного нуклеофільного заміщення (S_N2), а неопентильні системи реагують так повільно, що такі реакції не мають препаративної цінності. Якщо порівнювати швидкості лужного гідролізу:

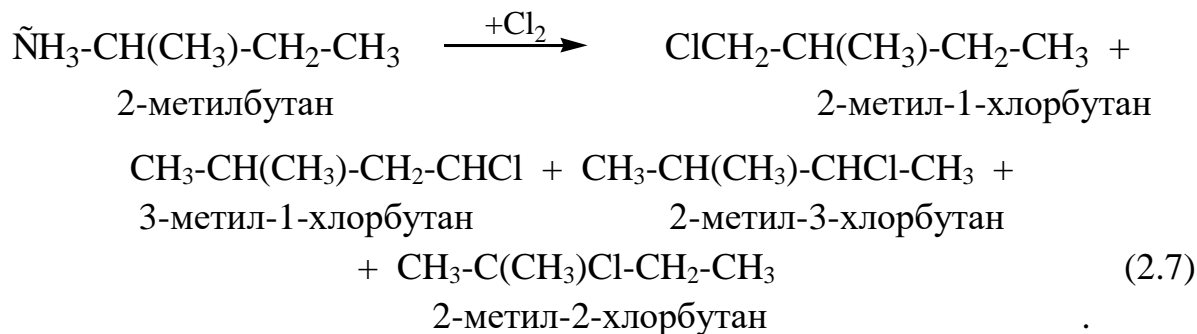


де реакційним центром виступає карбоксильний атом карбону, то друга реакція протікає значно повільніше, що пов'язано з просторовим екрануванням реакційного центра трьома метильними групами, які перешкоджають підходу нуклеофілу OH^- .

Коли атакуючою часткою є електрофіл, який несе субстрату тільки вакантну орбіталь, такий розгляд непридатний і неможливо наперед передбачити, з якого боку буде проходити атака. Теоретично можна уявити два головні напрямки атак і, відповідно, два механізми: з фронту й з тилу.

Реакції, які проходять за участю вільних радикалів, відзначаються значно нижчою селективністю, тобто в більшості випадків у результаті реакції утворюється складна суміш продуктів. Але й у цьому випадку реакції мають певні закономірності. Як виявилось, енергія дисоціації дещо зменшується під час переходу від атома гідрогену біля первинного до вторинного й далі до третинного карбону алканів. Це значить, що гідрогени біля третинних карбонів повинні швидше вступати в реакцію. Крім того, стабільність радикалів зростає під час переходу від первинних до третинних радикалів. Це зумовлене взаємодією неспареного електрона зі зв'язками С-Н сусідніх атомів карбону. Оскільки кількість таких зв'язків збільшується під час переходу до вторинного й далі до третинного карбонового радикалу, це добре узгоджується з фактичним порядком зростання стабільності радикалів. Але відмінності між гідрогеном біля третинного й первинного карбону не настільки великі, щоб можна було очікувати високої селективності реакції. З іншого боку, гідрогени біля первинного атома карбону значно доступніші для атаки і їх кількість для простих сполук значно перевищує кількість третинних.

Зокрема, у молекулі ізопентану співвідношення кількості гідрогенів біля первинних, вторинних і третинних атомів карбону дорівнює 9:2:1, а під час хлорування ізопентану утворюються всі чотири можливих продукти моногалогенування. Але фактичне співвідношення швидкостей атаки атомів хлору в м'яких умовах на гідрогени біля первинного, вторинного й третинного атомів карбону дорівнює 1:(3,3):(4,4).



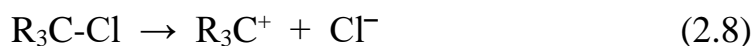
Таке співвідношення швидкостей мало залежить від структури алкану й може бути використане для оцінки співвідношення ізомерів у продуктах монохлорування значної кількості насичених вуглеводнів.

Деяко на характер радикального заміщення впливає і полярність субстрату, оскільки радикал одночасно можна розглядати і як електрофільний реагент. Тому введення електронодонорних замісників викликає деяке збільшення швидкості радикального заміщення.

Селективність радикального заміщення спостерігається тільки під час проведення реакції в м'яких умовах. Під час проведення реакцій за підвищених температур висока енергія радикалів практично нівелює стереоспецифічність реакції, що приводить до утворення великої кількості різноманітних галогенпохідних.

2.2.1. Вплив стабільності перехідного стану й проміжних сполук

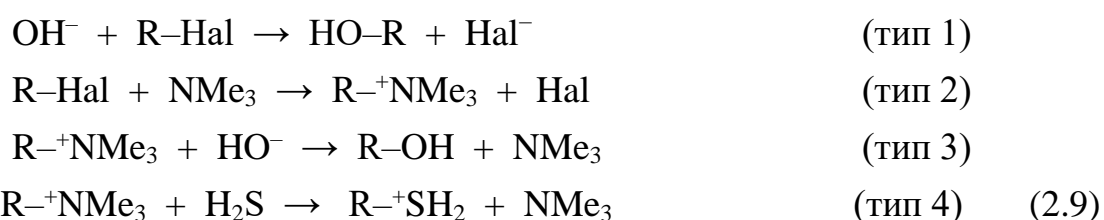
Під час розгляду впливу природи реагента на реакційну здатність указувалося, що введення електроноакцепторних замісників повинно сприяти нуклеофільній атаці реакційного центра, а електронодонорних – електрофільній. Але, як виявилось, таке твердження справедливе тільки для реакцій, що протікають за бімолекулярним механізмом. У разі мономолекулярного механізму швидкість утворення кінцевого продукту суттєво знижується. Це може бути пояснене тим, що на першій стадії реакції утворюється проміжна сполука, стабільність якої суттєво нижча. Таким проміжним продуктом у реакціях мономолекулярного нуклеофільного заміщення (S_N1) є карбокатион:



Тоді введення електроноакцепторного замісника приведе до збільшення величини позитивного заряду на атомі карбону, а це, у свою чергу, знизить його стабільність. У разі введення електронодонорного замісника позитивний заряд буде делокалізуватися, що спричинить збільшення стабільності карбокатиона. Для реакцій за механізмом S_E1 , які проходять через проміжне утворення карбоаніона, уведення електроноакцепторних груп буде сприяти збільшенню швидкості реакції.

Вплив полярності розчинника на швидкість реакції S_N1 залежить від заряду субстрату. Для нейтральних субстратів, а їх більшість, чим вища полярність розчинника, тим швидше йде реакція, оскільки в цьому випадку в перехідному стані заряд більший, ніж у вихідній сполуці, а енергія іонного перехідного стану понижується полярними розчинниками. Але якщо субстрат несе позитивний заряд, тоді в перехідному стані цей заряд більш делокалізований, ніж у вихідній сполуці, і підвищення полярності розчинника сповільнює реакцію. S_N1 реакції неіонізованих субстратів швидше проходять у протонних розчинниках, які можуть утворювати водневий зв'язок з групою, яка відщепилась.

У реакціях S_N2 вплив розчинника залежить від того, до якого зарядового типу належить реакція:



Для типу 1 і 4 початковий заряд делокалізується в перехідному стані, тому полярні розчинники затруднюють реакцію. Для типу 3 в перехідному стані початкові заряди зменшуються, тому полярні розчинники сильно затруднюють реакцію. Тільки в типі 2 реакцій, у яких реагенти не заряджені, а заряд виникає в перехідному стані, швидкість зростає в полярних розчинниках.

Підвищення полярності розчинника збільшує можливість іонізації в реакціях, які протікають за механізмом S_E1 порівняно з реакціями другого порядку (S_E2), в яких іони участі не беруть.

2.3. Приклади механізмів реакцій

Якщо не брати до уваги окисно-відновні реакції, загальну кількість механізмів реакцій можна обмежити реакціями заміщення – S_N , S_E , і S_R , приєднання A_N , A_E , і A_R , відщеплення E_N , E_E , і E_R та реакціями за

перициклічним механізмом. Реакції ізомеризації можна віднести до типу реакцій відщеплення-приєднання та до перициклічних реакцій. Розглянемо приклади реакцій, які зустрічаються найбільш часто.

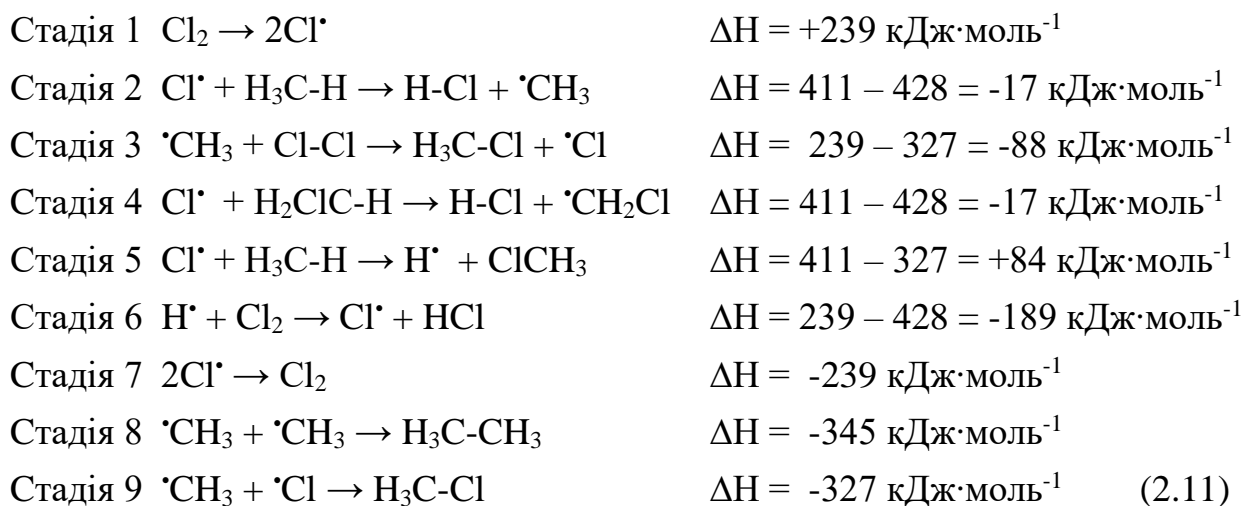
2.3.1 Механізм реакцій вільнорадикального заміщення

Класичним прикладом реакції вільнорадикального заміщення (механізм S_R) є реакція галогенування метану. Реакція хлорування в темряві за низьких температур не проходить. Вона ініціюється нагріванням до температур понад 300°C або ультрафіолетовим світлом. Усе це може вказувати на те, що така реакція проходить за радикальним механізмом. Для підтвердження такого припущення перевіряють, як впливає введення в систему кисню під час фотоопромінення. Кисень легко реагує з радикалами, з утворенням менш реакційноздатного пероксидного радикалу. Тому кисень деколи називають *інгібітором радикальних процесів*.



Під час проведення реакції хлорування в темряві за температур до 150°C реакція не проходить. Плюмбумтетраетил $Pb(C_2H_5)_4$ в разі нагрівання до температури 150°C розкладається на металічний плюмбум й етильні радикали. Тоді, якщо ввести його в систему під час хлорування, вдається знизити температуру початку радикального процесу до цієї температури.

Якщо ж реакція хлорування вже почалася, вона проходить дуже швидко, іноді навіть з вибухом. У результаті реакції утворюється суміш хлорпохідних метану від хлорметану до чотирехлористого карбону, етану та інших похідних у невеликих кількостях. Розглянемо енергетичні параметри реакції, використовуючи дані табл. 2.1.



Початковою стадією реакції є дисоціація молекули хлору з утворенням двох радикалів. Ця реакція вимагає затрат енергії, для якої $\Delta H = +239 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, але затрати на утворення двох радикалів хлору найменші з усіх інших можливих. На стадії 2 розривається зв'язок С-Н у метані й утворюється новий зв'язок Н-Сl. Стадія 2 проходить з незначним виділенням енергії. Стадія 3 супроводжується значним виділенням енергії. Стадія 4 за характером взаємодії і виділення енергії аналогічна до стадії 2, тому подальші стадії утворення хлороформу й чотирихлористого карбону подібні й розглядати їх недоцільно (насправді енергетика всіх цих процесів дещо відрізняється). Однакові енергетичні параметри стадій 2 і 4 зумовлюють утворення складної суміші хлорпохідних. Стадії 5 та 6 представлені як альтернативний шлях отримання хлорпохідних. Сумарне виділення енергії на стадіях 3, 4 і 5, 6 однакове, але високі енергетичні затрати на стадії 5 роблять такий шлях малоімовірним. Стадії 7, 8 або 9 є заключними стадіями всього процесу, які приводять до рекомбінації радикалів.

Енергетику реакції хлорування можна перенести на інші реакції галогенування. У випадку реакцій флуорування $\Delta H_1 = +154 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta H_2 = -154 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta H_3 = -331 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (нумерація стадій аналогічна до хлорування) виділяється значно більша кількість енергії. Це приводить до того, що під час флуорування реакція супроводжується розривом С-С зв'язків.

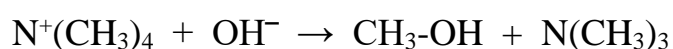
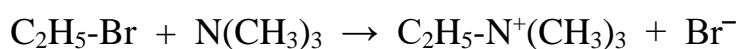
Для реакції бромовання картина дещо інша $\Delta H_1 = +190 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta H_2 = +49 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta H_3 = -95 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Перші дві стадії вимагають затрат енергії, але в цілому процес проходить з незначним її виділенням. Реакцію бромовання проводять під час фотоопромінення та незначного нагрівання. У разі йодування високі енергетичні затрати на стадії 2 не дозволяють провести цю реакцію навіть за нагрівання до 300°C .

2.3.2 Механізм реакцій нуклеофільного аліфатичного заміщення

Реакцію нуклеофільного заміщення за участю насиченого атома карбону можна вважати найбільш вивченою. Класичним прикладом реакції заміщення є перетворення алкілгалогеніду в спирт під дією лугу:



Іншими прикладами реакції аліфатичного нуклеофільного заміщення є реакції утворення похідних тетраалкіламонію, їх гідролізу й утворення сульфонійпохідних:





У всіх випадках реагент повинен мати вільну пару електронів, тому всі нуклеофіли є основами Льюїса. Якщо реагент одночасно є розчинником, тоді реакцію називають *сольволизом*.

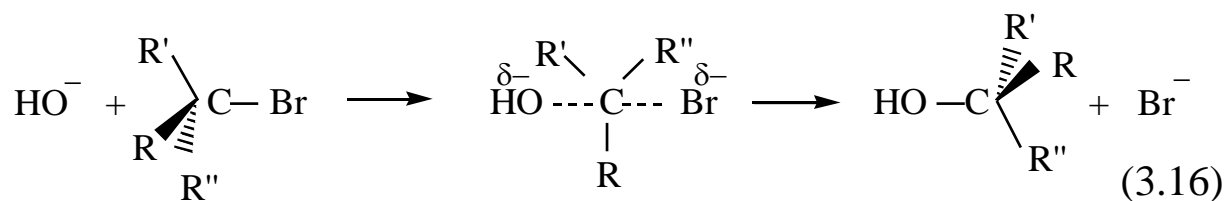
Дослідження кінетики реакції цього типу показало, що вони можуть протікати за двома різними механізмами, які можуть бути представлені такими залежностями для швидкості реакції:

$$\text{швидкість} = [\text{RHal}] \quad (1) \quad (2.14)$$

$$\text{швидкість} = [\text{RHal}][\text{HO}^-] \quad (2) \quad (2.15)$$

У більшості випадків реакція протікає за змішаним механізмом, коли кінетичні залежності обох типів діють одночасно. Але відомі й реакції, які протікають за одним механізмом.

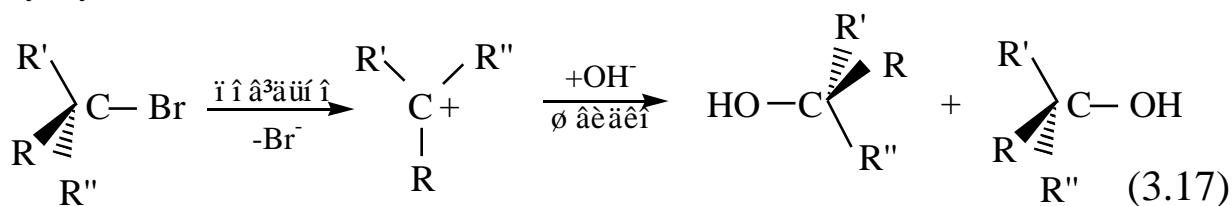
Реакція бромистого етилу у водних розчинах лугів протікає за рівнянням (2). Це свідчить про те, що в стадії, яка лімітує швидкість реакції, беруть участь як алкілгалогенід, так і гідроксид-іон. Було зроблено припущення, що реакція протікає через такий проміжний стан, у якому часткове утворення зв'язку між гідроксид-іоном й атомом карбону проходить швидше, ніж повністю завершується відщеплення іона бромю. При цьому частина енергії, яка необхідна для розриву зв'язку C–Br, компенсується за рахунок енергії утворення зв'язку HO–C. Розрахунки показали, що найменші затрати енергії необхідні в тому випадку, коли наближення гідроксид-іона до молекули алкілгалогеніду проходить по напрямку лінії, що сполучає центри атома карбону й бромю, з протилежного боку від бромю:



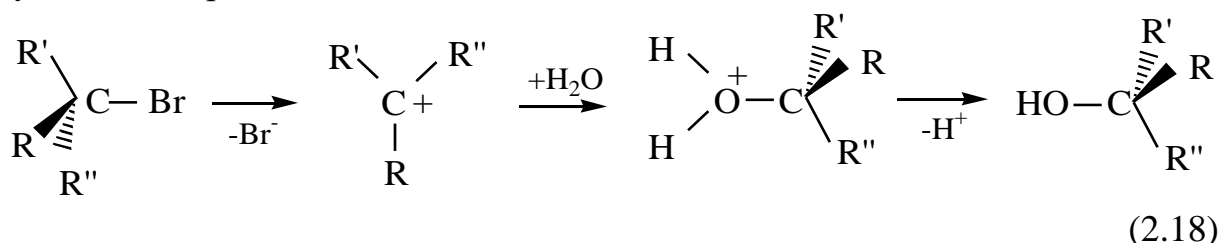
Від'ємний заряд розподіляється в перехідному стані в напрямку від гідроксилу до бромю, а групи замісників розташовані в одній площині, яка перпендикулярна до лінії HO–C–Br. Механізм такої реакції названо бімолекулярним нуклеофільним заміщенням і позначиться символом S_N2.

З іншого боку, кінетика лужного гідролізу *трет*-бутилхлориду відповідає рівнянню (1), тобто швидкість реакції не залежить від концентрації іонів гідроксилу і, як наслідок, ці іони не повинні брати участь у лімітуючій стадії реакції. Цей факт розглядають як вказівку на те, що алкілгалогенід дисоціює (поляризується зв'язок R–Hal з відривом Hal), що є лімітуючою стадією реакції. А на наступній нелімітуючій стадії має місце швидка атака

гідроксид-іоном (або молекулою розчинника з утворенням кінцевого продукту).



Механізм такої реакції названо мономолекулярним заміщенням і присвоєно символ S_N1 . Початкова іонізація алкілгалогеніду здійснюється, головним чином, за рахунок енергії сольватації іонів, що утворилися. Катіон, у якому атом карбону несе позитивний заряд, являє собою карбонієвий іон і має планарну структуру, у якій три метильні групи розташовані під кутом 120° . Тоді наступна атака гідроксидом або молекулою розчинника може проходити з будь-якої сторони.



Природа розчинника, у якому проходить реакція, може суттєво впливати на її механізм. Імовірність протікання реакції за механізмом S_N1 зростає зі збільшенням полярності розчинника. Тому заміна розчинника може привести до суттєвої зміни механізму процесу. Це зумовлено тим, що іонізація краще протікає в розчиннику, який має високу діелектричну проникність, і більш ефективно проходить сольватація катіону. Процес сольватації супроводжується виділенням значної кількості енергії, яка може використовуватися на іонізацію нових молекул і т. д. Підтвердженням цього може бути той факт, що реакції за механізмом S_N1 у газовій фазі зустрічаються дуже рідко.

Якщо реакцію гідролізу алкілгалогеніду, що протікає за механізмом S_N1 , проводити в різних розчинниках, то швидкість гідролізу зростає зі збільшенням полярності розчинника. При гідролізі алкілгалогенідів, який протікає за механізмом S_N2 , заміна розчинника значно менше впливає на швидкість реакції, і характер впливу на швидкість реакції залежить від характеру розподілу заряду в реагентах і перехідному стані. Тому порівняння швидкості реакцій у різних розчинниках допомагає вивести можливий механізм реакції.

Порівнявши літературні дані, за швидкостями гідролізу в ряду: бромистий метил, бромистий етил, ізопропілбромід, *трет*-бутилбромід, швидкість гідролізу найбільша для першого й останнього продукту, а два середні більш стабільні. Для першого продукту гідроліз протікає за механізмом S_N2 , для останнього – за S_N1 і має проміжний характер для інших продуктів. Для того, щоб в'яснити можливість переходу від одного механізму реакції до іншого, необхідно розглянути вплив як електронних, так і стеричних факторів на перехідний стан. У випадку реакції S_N2 можна очікувати, що зростання індукційного ефекту в міру збільшення кількості метильних груп повинно привести до поступового зменшення позитивного заряду на атомі карбону, який зв'язаний з бромом і, як наслідок, до затруднення атаки цього атома гідроксил-іоном.

Таким чином, як електронні, так і стеричні фактори мають послідовно затруднювати атаку під час переходу від бромистого етилу до *трет*-бутилброміду, якщо ця атака здійснюється за механізмом S_N2 , і, навпаки, полегшувати, якщо вона протікає за механізмом S_N1 .

Аналогічна, але більш яскрава, картина спостерігається в ряду: хлористий метил, хлористий бензил, хлористий дифенілметан, хлористий трифенілметан. Тут гідроліз за механізмом S_N1 спостерігається, починаючи з другого продукту, а іонізація хлористого трифенілметану виражена настільки сильно, що розчин цього продукту в SO_2 володіє електропровідністю. Причиною легкого гідролізу є значна стабілізація карбонієвого іона, яка зумовлена делокалізацією позитивного заряду. Такий катіон є класичним прикладом іона, який стабілізовано внаслідок делокалізації заряду за участю *p*-електронних орбіталей бензенового кільця.

Подібна картина спостерігається і для алілгалогенідів ($CH_2=CH-CHCl$). У цьому випадку атака за механізмом S_N1 полегшена за рахунок стабілізації карбонієвих іонів делокалізацією позитивного заряду. Атака за механізмом S_N2 прискорюється в результаті взаємодії атома карбону реагента з *p*-орбіталями подвійного зв'язку в перехідному стані. У вінілхлоридів або галогенбензенів спостерігається відносно висока стабільність стосовно нуклеофілів. Це пояснюється тим, що атом галогену зв'язаний з атомом карбону, який має sp^2 -гібридизацію, через що електронна густина зміщена до атома карбону.

Під час гідролізу алкілгалогенідів має місце зміна оптичної активності продуктів заміщення, тому для визначення механізму реакції необхідно враховувати й стеричні фактори. Під час атаки за механізмом S_N2 молекула ніби вивертається в інший бік і в такому випадку говорять про обертання

конфігурації атома карбону, маючи на увазі зміну просторового розміщення замісників.

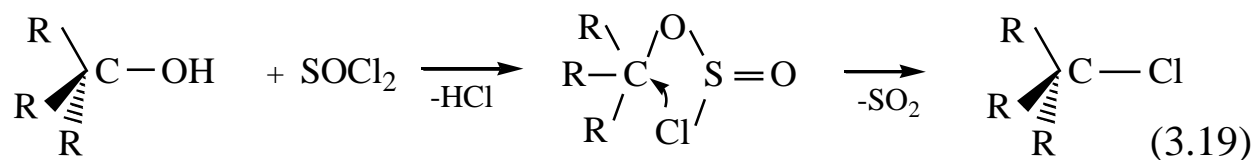
Нині вважається, що реакція S_N2 , звичайно, проходить з обертанням конфігурації і, навпаки, якщо має місце обертання конфігурації, то це вказує на можливий механізм реакції S_N2 .

Коли карбонієвий катіон, що утворюється на лімітуючій стадії реакції, має плоску будову, можна очікувати, що атака гідроксид-аніоном рівнозначна з будь-якого боку плоского катіона. Тоді 50 % кінцевого продукту будуть мати ту ж конфігурацію, а 50 % будуть дзеркальним зображенням. Це приведе до рацемізації продуктів реакції.

Дійсний хід реакції залежить від того, наскільки швидко після первинної іонізації має місце атака нуклеофілом. Якщо друга стадія відбувається достатньо швидко, коли ще має місце деякий вплив галогенід-аніону, можна очікувати більшої ймовірності атаки "ззаду". Тому буде мати місце часткова рацемізація. Аналогічний результат може бути зумовлений і сольватацією іонної пари.

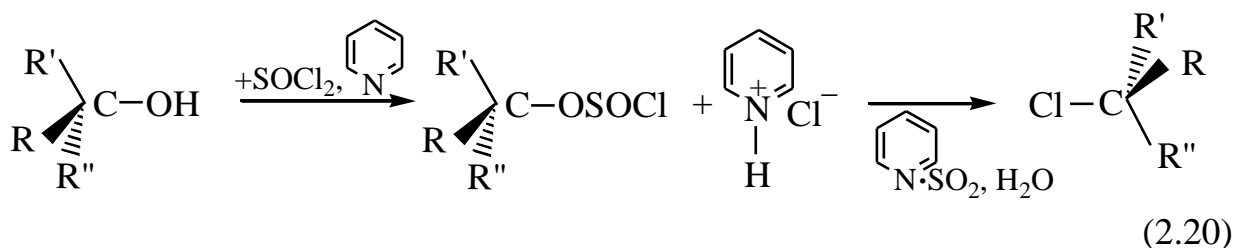
Практично в умовах реакції S_N1 може мати місце як повна рацемізація, так і майже повне обертання конфігурації залежно від моменту атаки нуклеофілом. У тому випадку, коли розчинник відіграє роль нуклеофілу, через високу його концентрацію більш ймовірною є швидка атака і, як наслідок, значне обертання конфігурації.

Деяко окремо стоять реакції, які протікають зі збереженням конфігурації. Конкретним випадком такої реакції є заміщення ОН-групи на хлор у присутності тіонілхлориду. Ця реакція підпорядкована кінетичному рівнянню другого порядку й пропорційна $[R\text{OH}] \cdot [\text{SOCl}_2]$. Але оскільки обертання конфігурації відсутнє, то таку реакцію не можна віднести до реакцій S_N2 . Механізм цієї реакції інтерпретують так:

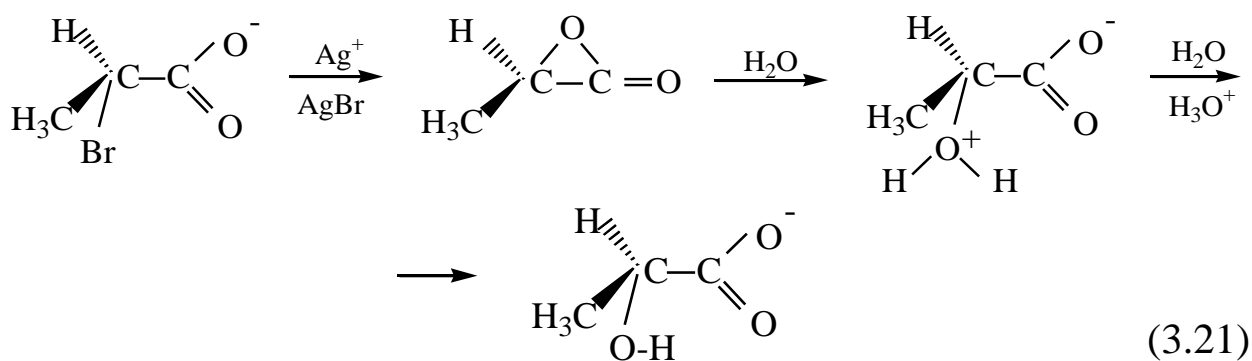


На першій стадії зміна конфігурації не відбувається, а на другій стадії атака хлором проходить з того ж боку. Причому така реакція нагадує механізм S_N1 , коли розпад проходить через іонну пару зі швидкою атакою атомом галогену. У результаті реакції утворюється продукт, конфігурація якого аналогічна до конфігурації вихідного спирту. Механізм такої реакції прийнято позначати S_Ni – внутрішнє нуклеофільне заміщення. Коли ж реакцію проводили в присутності піридину, то гідрогенхлорид, який виділяється на першій

стадії, дає хлор-аніон, що легко атакує алкілсульфохлорид ззаду й витісняє –OSOCl. Тоді це буде класична реакція S_N2.



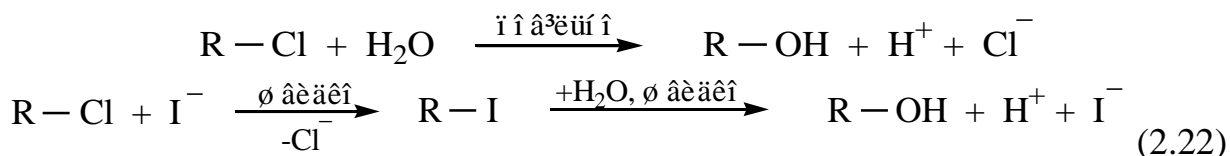
Відома значна кількість інших реакцій заміщення, під час яких спостерігається збереження конфігурації. Можна вважати, що для всіх цих реакцій характерним є той факт, що поряд з реакційним атомом карбону розташований атом, який несе деякий негативний заряд або володіє неподіленою парою електронів. Тому такий атом може виступати “внутрішнім” нуклеофілом. Зокрема, під час гідролізу 2-бромпропіонової кислоти в присутності іона аргентуму негативно заряджений кисень виступає як внутрішній нуклеофіл і заміщує бром за механізмом S_N2 з утворенням лактону. Ця стадія проходить з обертанням конфігурації. На наступній стадії вода атакує лактон, здійснюючи другу S_N2 реакцію, а друге обертання конфігурації приводить до тієї ж конфігурації, що і у вихідної сполуки.



У разі заміщення за механізмом S_N1 заміна нуклеофілу не приводить до зміни швидкості реакції. Якщо ж реакція протікає за механізмом S_N2, то зростання нуклеофільності реагенту приводить до збільшення швидкості реакції. Зокрема, реакційна здатність падає за переходу від йодид-аніона до флуор-аніона.

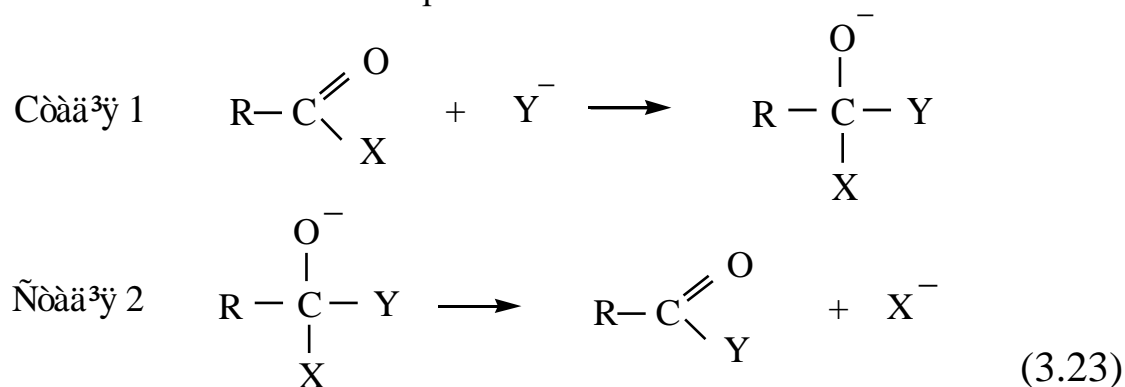
Відносно групи, яка відщеплюється в реакції S_N2, можна стверджувати, що зв'язок цієї групи з карбоном розривається легше в разі утворення відповідного перехідного стану. Прикладом може служити добре відоме зменшення реакційної здатності під час переходу від алкілйодидів до алкілфлуоридів. Той факт, що йодид-аніон може слугувати ефективним атакуючим агентом і, одночасно, легко заміщується, пояснює ефективність використання йоду як каталізатора в реакціях нуклеофільного заміщення.

Бажана реакція полягає в ефективній атаці активного центра йодид-аніоном і його заміщенням під дією іншого нуклеофілу:



Швидкість реакції, яка протікає за механізмом S_N1 , залежить від природи групи, що відщеплюється. Чим нижча енергія зв'язку цієї групи з активованим атомом карбону, тим вища здатність групи утворювати аніон і тим легше проходить реакція за механізмом S_N1 .

Реакції за механізмом S_N1 і S_N2 , які обговорювалися, стосувалися насиченого атома карбону. Не менш важливим є нуклеофільне заміщення близько тригонального атома карбону, особливо в тих випадках, коли він з'єднаний подвійним зв'язком з атомом оксигену, нітрогену або сульфуру. Заміщення близько карбонільної групи найчастіше відбувається за механізмом, який має другий порядок. Хоча кінетичне рівняння цього механізму має другий порядок, він відрізняється від механізму S_N2 і називається *тетраедричним механізмом*. У ньому спочатку проходить атака Y^- , що приводить до інтермедіату, який одночасно містить X і Y , і тільки потім відщеплюється X . Така послідовність перетворень неможлива для насиченого атома карбону, але реалізується за ненасиченого атома, оскільки такий центральний атом може віддавати пару електронів оксигену й таким чином зберегти навколо себе октет електронів:



За механізмом аліфатичного нуклеофільного заміщення проходять такі реакції: гідроліз алкілгалогенідів; гідроліз *гем*-дигалогенідів; гідроліз 1,1,1-тригалогенідів; гідроліз алкільних естерів неорганічних кислот; гідроліз діазокетонів; гідроліз ацилгалогенідів; гідроліз ангідридів; гідроліз естерів; гідроліз амідів; декарбоксілювання карбонових кислот і естерів; алкілювання алкілгалогенідами; алкілювання ангідридами неорганічних кислот;

дегідратація спиртів; алкоголіз ацилгалогенідів; алкоголіз ангідридів; естерифікація кислот; переестерифікація; утворення тіолів, утворення сульфідів; алкілювання амінів та багато інших.

2.3.3 Механізм реакцій електрофільного заміщення в ароматичних системах

Більшість реакцій заміщення близько аліфатичного атома карбону є реакціями нуклеофільного заміщення. Для ароматичних сполук ситуація зворотна, оскільки ароматичне кільце притягує електрофільні, а не нуклеофільні частинки. У реакціях електрофільного заміщення атакуючою частинкою є позитивний іон або позитивна частина диполя. Електрофуг обов'язково повинен відщеплюватися без своєї електронної пари. В цих реакціях електрофугами виступають часточки стабільні без пари електронів, необхідної для заповнення зовнішньої оболонки, тобто найбільш слабкі кислоти Льюїса. Типовим електрофугом є протон.

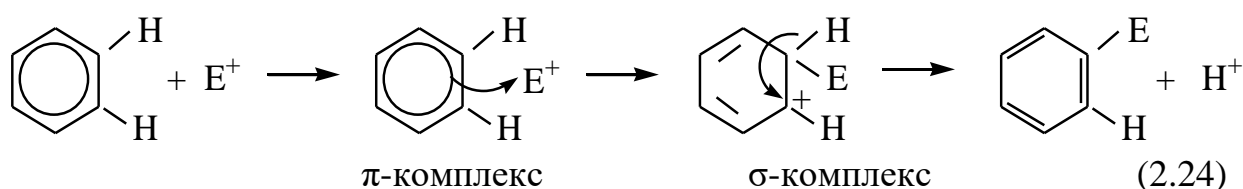
Для бензену характерним є утворення деякої електронної густини поза межами плоскої молекули. Можна очікувати, що така електронна густина буде легко піддаватися атаці електрофілом. Тоді на першій стадії атаки матиме місце взаємодія між відповідним електрофілом і делокалізованими *p*-орбіталями ароматичної системи з утворенням так званого π -комплексу. Так, толуен утворює за охолодження до -78°C комплекс з гідрогенхлоридом у мольному співвідношенні 1:1, причому реакція зворотна. Той факт, що в цьому випадку не відбувається утворення зв'язку між атомом карбону й протоном гідрогенхлориду, підтверджується даними реакції з DCl. Зв'язок C–D не утворюється. Ароматичні сполуки утворюють π -комплекси також з галогенами й аніоном Ag^+ , а комплекси з пікриновою кислотою є стійкими кристалічними сполуками.

Ці π -комплекси не є класичними хімічними сполуками, у яких електрофільний реагент зв'язаний з якимось конкретним атомом карбону. Більшість π -комплексів легко розкладаються за нагрівання або під час дії води. Розчини їх не проводять струм. Чим більшою π -електронною густиною володіє сполука, тим легше утворюються π -комплекси.

π -Комплекси алюміній хлориду з бенzenом є об'ємними. Атом алюмінію, який має деякий дефіцит електронної густини, намагається побудувати електронну оболонку до октету під час взаємодії зі всією електронною хмарою бензену. Атом алюмінію знаходиться на однаковій відстані від усіх атомів карбону. Якщо дипольний момент бензену дорівнює нулю, а бромистого алюмінію всього 0,1 D, то зафарбований у жовтий колір π -

комплекс має дипольний момент 5,0 D. Це слугує доказом зміщення π -електронної хмари бензену в напрямку до атома алюмінію і нагромадження електронної густини на атомах бромю.

У присутності електроноакцепторних сполук, наприклад AlCl_3 , між електрофілом й ароматичною системою утворюється комплекс, дещо відмінний від попереднього. Якщо в цьому випадку замінити HCl на DCl , то атом гідрогену кільця легко обмінюється на дейтерій. Такий обмін свідчить про утворення σ -комплексу, у якому H^+ або D^+ утворює істинний зв'язок з атомом карбону кільця. Позитивний заряд делокалізується по інших п'яти атомах карбону кільця за участю p -орбіталей, а атоми дейтерію і гідрогену розташовані в площині, яка перпендикулярна до площини кільця. Утворюється структура, аналогічна до циклопентадієнілкатіону, енергія спряження в якому тільки на 41 кДж/моль менша, ніж у бензену й дорівнює 109 кДж/моль:



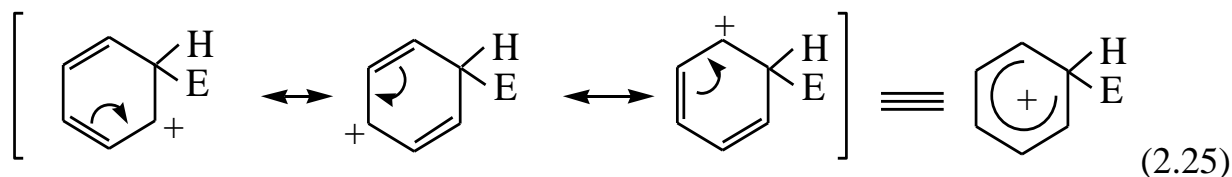
Той факт, що в цьому випадку має місце утворення двох різних комплексів, підтверджується відмінністю в їх властивостях. Так, утворення π -комплексу не приводить до суттєвої зміни кольору й супроводжується незначною зміною спектра, що свідчить про невеликі зміни в електронній структурі. У присутності AlCl_3 спостерігається зміна кольору до зеленого, розчин стає електропровідним, спектр поглинання бензену різко змінюється.

Необхідно відзначити, що під час дії на ароматичну сполуку тільки гідрогенхлориду або тільки кислоти Льюїса утворюються лабільні π -комплекси. Імовірно, що за одночасної їх дії утворюється дуже сильна кислота HAlCl_4 , протон якої здатний, порушивши ароматичність, утворити σ -комплекс. Реакція може закінчуватися шляхом виділення протона з σ -комплексу під час дії AlCl_4^- з утворенням заміщеного бензену. При цьому, якщо в реакції бере участь HCl , має місце простий обмін гідрогену, а у випадку DCl має місце заміщення гідрогену на дейтерій.

Теоретично можливий альтернативний шлях закінчення реакції, оскільки σ -комплекс міг би реагувати з AlCl_4^- з відщепленням Cl^- . Але такий шлях реакції привів би до реакції приєднання за подвійним зв'язком бензенового кільця, а це спричинило б порушення ароматичності системи, що пов'язано зі значними енергетичними затратами. Тому енергетично доцільніше протікання реакції відщеплення, а не приєднання. Система

делокалізації π -електронів відновлюється й утворюється продукт ароматичної системи.

Варто очікувати, що утворення σ -комплексу потребує значної затрати енергії. Але насправді реакції електрофільного заміщення протікають за невисоких температур. Затрати енергії на утворення σ -комплексу частково компенсуються за рахунок енергії утворення нового зв'язку з електрофілом і, по-друге, деякою стабілізацією позитивно зарядженого σ -комплексу за рахунок делокалізації заряду.

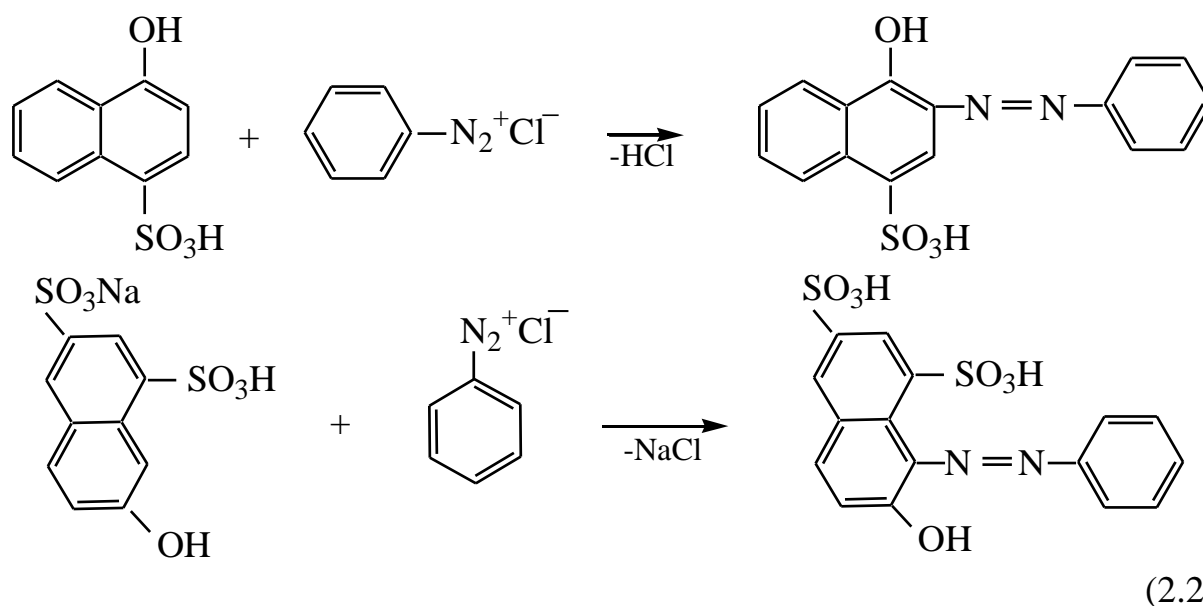


Правильність припущення про утворення σ -комплексу підтвердили досліди, у яких вдалося виділити такі σ -комплекси.

Сьогодні вважається загальноприйнятим, що реакції електрофільного заміщення в ароматичному ряду протікають як двохстадійний процес з утворення π - і σ -комплексу. Утворення π - і σ -комплексу аналогічне реакціям приєднання в олефінів, різниця полягає тільки в заключній стадії. Для ароматичних сполук характерна реакція заміщення, для олефінів – приєднання.

Доказом двостадійності служить той факт, що під час заміни в субстраті гідрогену на дейтерій і тритій ізотопний ефект практично не спостерігається. Тобто приєднання електрофільної частинки й відщеплення протона проходять не одночасно, при цьому лімітуючою стадією є утворення карбокатиона за двостадійним механізмом, де ще не зачіпається зв'язок Ar–H. Для деяких випадків ізотопний ефект усе ж спостерігається, але його величина значно менша очікуваної за механізмом S_E2 і синхронним механізмом. Один з факторів, що впливає на появу ізотопного ефекту, є стеричні затруднення.

Зокрема, під час азосполучення кислоти Невіль-Вінтера (4-гідроксинафтален-1-сульфонова кислота) з бензеназонієм ізотопний ефект не спостерігається, тоді як під час взаємодії з γ -сіллю (7-гідроксинафтален-1,3-дисульфонової кислоти мононатрієва сіль) він має величину 6,55. Через стеричні затруднення σ -комплекс з γ -солі важко втрачає протон (затруднений підхід основи). Введення основи (піридину) значно збільшує швидкість утворення кінцевого продукту.

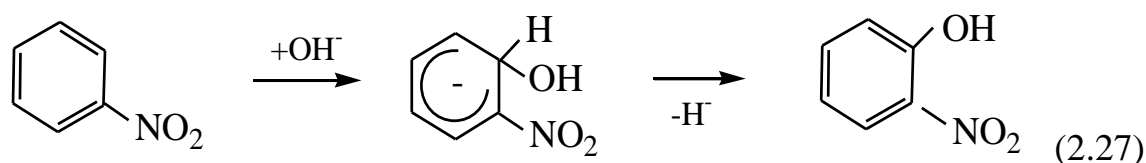


Механізм S_E1 для ароматичних систем зустрічається дуже рідко. Такий механізм можливий тільки в тому випадку, коли має місце відщеплення атома карбону (реакції декарбоксілювання ароматичних кислот і декарбонілювання ароматичних альдегідів) або в присутності дуже сильної основи. Він включає дві стадії з проміжним утворенням карбоаніону й наступною атакою електрофілом.

Класичними прикладами реакцій електрофільного заміщення для ароматичних систем є реакції галогенування, сульфування, нітрування, алкілювання й ацилювання за Фріделем–Крафтсом, азосполучення.

2.3.4 Механізм реакцій нуклеофільного заміщення в ароматичних системах

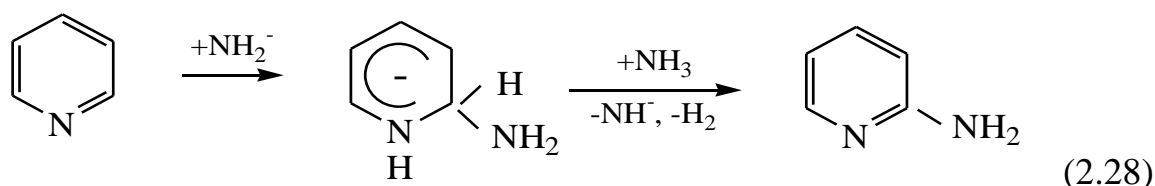
Оскільки типові реакції електрофільного заміщення в ароматичних системах визначаються наявністю π -електронної хмари, можна очікувати, що в присутності сильних електроноакцепторних замісників, які відтягують електронну густину, можлива атака кільця нуклеофілом. Дійсно, під час сплавлення нітробензену з поташем на повітрі утворюється *o*-нітрофенол.



Нітрогрупа здатна стабілізувати від'ємно заряджений проміжний комплекс і, що більш важливо, перехідний стан, для якого ця структура служить моделлю. Така стабілізація буде мати місце за умови, якщо іон гідроксилу приєднується в *орто*- або *пара*-положеннях, і буде відсутня у

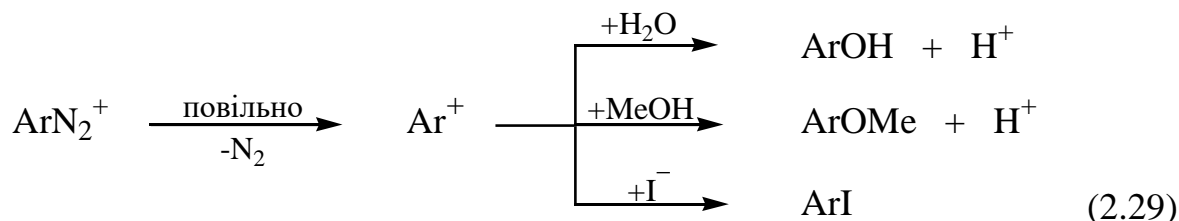
випадку *мета*-приєднання. Незважаючи на розміри сусідньої нітрогрупи, перевага надається атаці в *орто*-положення, оскільки індукційний ефект нітрогрупи краще проявляється на незначній віддалі. У разі відсутності окиснювачів за високої температури сам нітробензен може діяти як окисник, з переходом його в азоксибензен, що відповідно знижує вихід цільового продукту.

Класичним прикладом нуклеофільного заміщення є реакція Чічібабіна (взаємодія піридину з амідом натрію NaNH_2). При цьому утворюється α -амінопіридин.



Реакції нуклеофільного заміщення в ароматичних сполуках більш характерні для заміщення атомів, відмінних від гідрогену, і групи, що відщеплюються, відділяються легше, ніж гідрид-аніон. Таке заміщення може протікати як за механізмом $\text{S}_{\text{N}}1$, так і $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{аромат}}$.

Класичним прикладом реакції, що протікає за механізмом $\text{S}_{\text{N}}1$, є заміщення в солях діазонію:



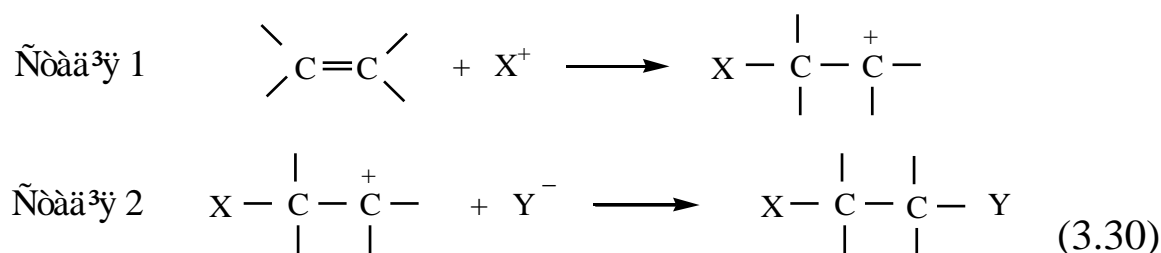
Лімітуючою стадією в цій реакції є відщеплення азоту від діазоній-катиона, з наступною швидкою реакцією між арил-катионом і нуклеофілом, яка не залежить від концентрації нуклеофілу. Більша кількість реакцій перетворень солей діазонію, особливо в слабополярних розчинниках, однак, протікає за радикальним механізмом.

2.3.5 Механізм реакції приєднання

Приєднання до подвійного або потрійного зв'язку може проходити за чотирма основними напрямками. Три з них являють собою двостадійні процеси, у яких перша стадія – атака електрофілу, нуклеофілу або радикалу. Друга стадія полягає в рекомбінації інтермедіату відповідно з від'ємною, позитивною або нейтральною частинами. У механізмі четвертого типу атака

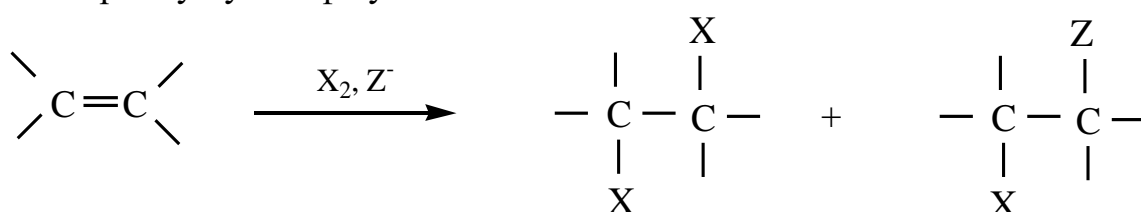
на два атоми карбону подвійного або потрійного зв'язку проходить одночасно (періциклічне приєднання). Реалізація кожного з можливих процесів у конкретному випадку визначається природою субстрату, реагенту й умовами проведення реакції.

Під час приєднання до подвійного карбон-карбонового зв'язку наявність p -електронної густини приводить до підвищеної реакційної здатності похідних етилену. Оскільки p -електрони легкодоступні, можна очікувати, що вони будуть відігравати екрануючу роль під час атаки нуклеофільних реагентів. Характерною для таких систем є реакція, коли реагентом виступають електронодефіцитні частинки, X^+ і X^\bullet (радикали теж можна розглядати як електронодефіцитні частинки). Тому для реакцій приєднання до подвійного карбон-карбонового зв'язку більш характерним є електрофільне приєднання. У разі реалізації цього механізму до подвійного або потрійного зв'язку наближається позитивна частинка, і на першій стадії проходить утворення зв'язку через перетворення пари електронів π -зв'язку в σ -зв'язок:



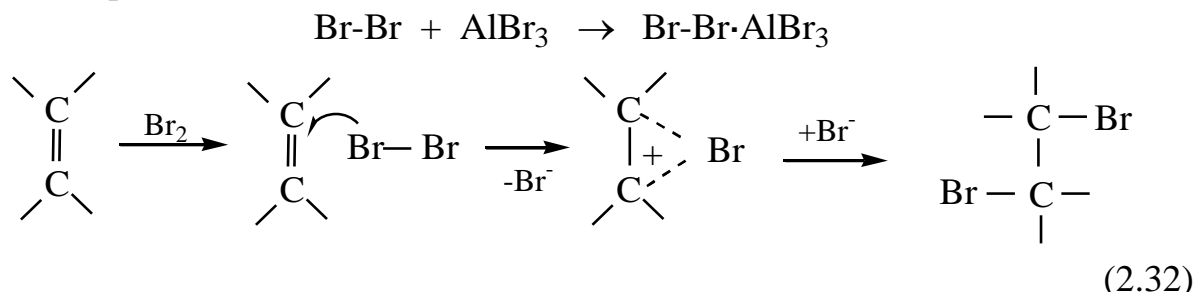
Як і у випадку електрофільного заміщення X не обов'язково повинен бути позитивним іоном, а може являти собою позитивну частину диполя, причому негативно заряджена частинка відщеплюється або на першій стадії, або відразу після її завершення. У будь-якому випадку проміжний карбокатион несе позитивний заряд на другому атомі карбону. На другій стадії карбокатион сполучається із частинкою, яка несе пару електронів, і тому має негативний заряд.

Можна було б очікувати, що приєднання галогенів до подвійного зв'язку повинно проходити як простий одностадійний процес. Але було виявлено, що приєднання, наприклад бромів, проходить стереоспецифічно з утворенням не *цис*-, а *транс*-ізомерів. А приєднання галогену в присутності нуклеофілів, таких як Cl^- , NO_3^- , H_2O , приводить до часткового приєднання до одного з атомів карбону нуклеофілу:



(2.31)

З урахуванням цих факторів вважають, що приєднання проходить як ступінчатий процес, який ініціюється позитивним кінцем молекули бромиду, яка поляризується під дією p -електронної густини подвійного зв'язку або під дією каталізаторів:



У результаті первинної взаємодії бромиду з p -електронною хмарою молекули отримують перехідний комплекс, з якого утворюється карбокатион, у якому атом бромиду зв'язаний з карбоном σ -зв'язком. Процес завершується атакою бромід-аніона, яка приводить до утворення дибромиду. Кінетичні дані вказують, що лімітуючою стадією процесу є утворення карбокатиону, приєднання бромід-аніона проходить швидко. Тому в присутності інших нуклеофілів можливе утворення змішаних продуктів. У зв'язку з тим, що бром є достатньо об'ємним замісником, атака ззаду протікає легше, що приводить до утворення *транс*-ізомерів.

Було показано, що під час приєднання галогенів до похідних ацетилену теж переважно утворюються *транс*-ізомери, співвідношення кількості *транс*-ізомера до *цис*-ізомера 7:3.

Оскільки лімітуючою стадією є приєднання першого галогену, швидкість якого визначається величиною p -електронної хмари, можна очікувати, що введення електродонорних замісників буде збільшувати швидкість реакції, а введення електроноакцепторних – зменшувати.

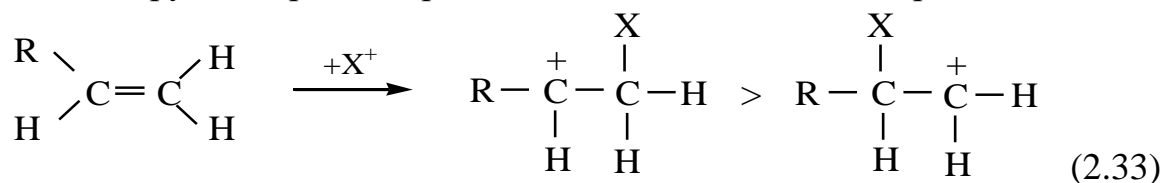
Для нуклеофільного заміщення ситуація зворотна. Ця реакція краще проходить із субстратами, які містять три або чотири електроноакцепторні групи, серед яких найбільш поширені флуор та ціан-група. Вплив замісників настільки значний, що можна стверджувати: прості олефіни не реагують за нуклеофільним механізмом, а полігалогено- і поліціаноолефіни не вступають у реакції, які йдуть за електрофільним механізмом.

Субстрати, які містять потрійні зв'язки, як правило, більш піддатливі до нуклеофільної і менш – електрофільної атаки, порівняно з подвійними зв'язками, незважаючи на більш високу електронну густину в алкінах. Такий факт пояснюють тим, що електрони потрійного зв'язку утримуються більш

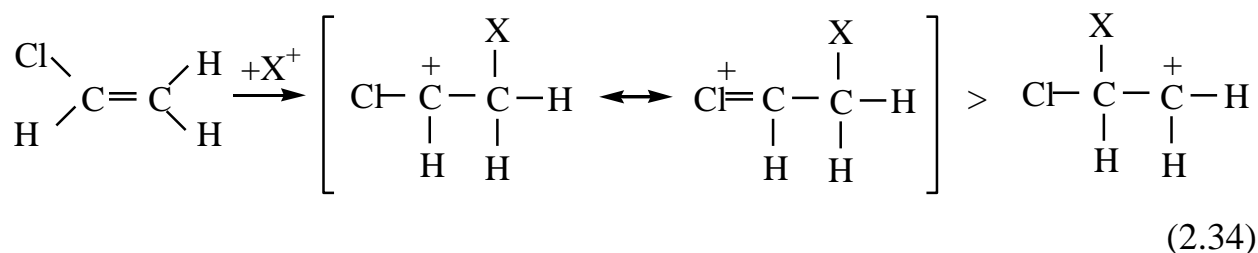
міцно через меншу відстань між атомами карбону, тому електрофілу важче відірвати пару електронів від такого зв'язку.

Вільнорадикальне приєднання може проходити із субстратами будь-якого типу. Головний фактор тут – наявність вільних радикалів реагенту. Деякі реагенти, наприклад HBr, RSH, звичайно атакують за іонним механізмом, але в присутності ініціаторів вільних радикалів механізм змінюється і відбувається приєднання за вільнорадикальним типом.

У разі приєднання несиметричних реагентів до несиметричних субстратів виникає питання: з якого боку подвійного або потрійного зв'язку приєднується той чи інший фрагмент реагенту. У випадку електрофільної атаки відповідь на це питання дає *правило Марковнікова*: позитивно заряджена частина реагенту приєднується до того атома подвійного або потрійного зв'язку, з яким зв'язано більше атомів гідрогену. Для такої регіоселективності був запропонований ряд пояснень, найбільш імовірно з яких полягає в тому, що X^+ приєднується так, щоб утворився найбільш стабільний карбокатион. Так, для алкільної групи вторинні карбокатиони стабільніші, ніж первинні:

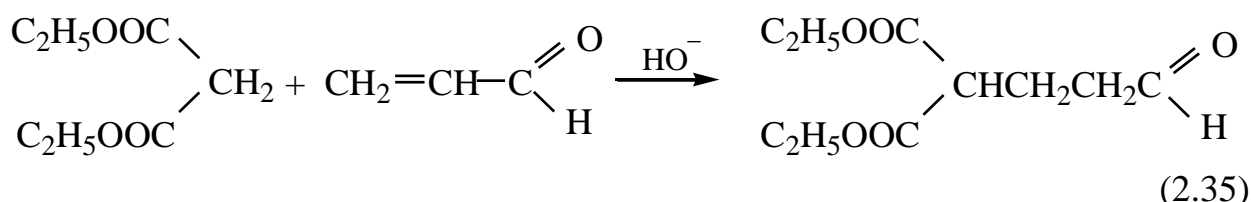


Правило Марковнікова справедливе й для галогензаміщених ненасичених сполук, оскільки галогени стабілізують карбокатиони резонансом:



Для олефінів, які містять сильні електроноакцепторні групи, правило Марковнікова може порушуватися. Наприклад, атака на $\text{Me}_3\text{N}^+-\text{CH}=\text{CH}_2$ за правилом Марковнікова приведе до іона, який має позитивні заряди на двох сусідніх атомах.

Напрямки атаки в нуклеофільному приєднанні вивчені мало, крім реакції приєднання за Міхаелем до сполук типу $\text{C}=\text{C}-\text{Z}$. Тут заряджена частинка реагенту завжди регіоселективно атакує атом карбону подвійного зв'язку, який більш віддалений від Z (сильного електроноакцептора):



У реакціях вільнорадикального приєднання основний вплив виявляють стеричні фактори. Усі субстрати типу $\text{CH}_2=\text{CHX}$ переважно піддаються атаці по CH_2 -групі незалежно від природи X і реагенту. У разі такого реагенту як HBr вільнорадикальне приєднання проходить усупереч правилу Марковнікова.

2.3.6 Механізм реакції відщеплення

Реакціями відщеплення називаються реакції, під час яких з вихідної молекули видаляються два атоми або дві групи без заміщення іншими атомами чи групами. У більшості таких реакцій атоми або групи відщеплюються від двох сусідніх атомів карбону (причому від одного відщеплюється протон, а від другого нуклеофіл), і між цими атомами утворюється кратний зв'язок (подвійний або потрійний).

Добре відома реакція відщеплення гідрогенгалогеніду (дегідрогалогенування), яка каталізується основами, від алкілгалогенідів:

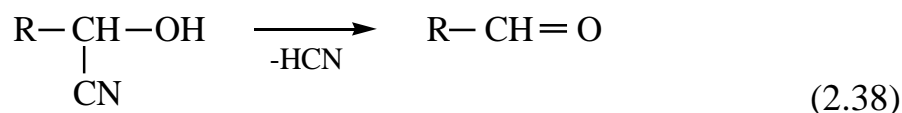


або дегідратація спиртів, яка каталізується кислотами:



При реакції β -відщеплення атом карбону, від якого відщеплюється нуклеофіл, називають α -атомом карбону, а карбон, який втрачає протон, – β -атомом карбону.

Відомі також реакції, при яких дві групи відщеплюються від одного атома карбону (α -відщеплення) або від атома карбону й сусіднього гетероатому:

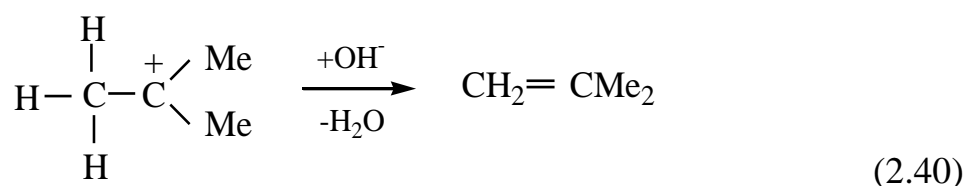


Реакції відщеплення можуть проходити як за моно-, так і за бімолекулярним механізмом. Відповідно ці реакції позначають E1 і E2 . У разі механізму E1 , як й у випадку механізму $\text{S}_{\text{N}}1$, швидкість реакції залежить тільки від концентрації субстрату, тобто в лімітуючій стадії беруть участь тільки молекули субстрату. Так, у випадку реакції за участю бромистого етилу,

швидкість процесу є фактично швидкістю утворення карбокатиону, що входить до складу іонної пари:

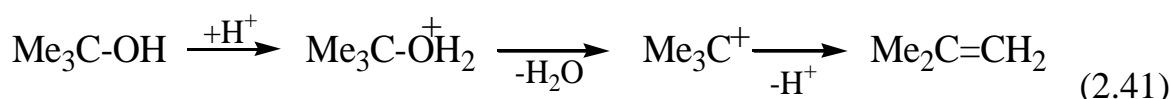


За цією стадією може слідувати швидка атака іншими компонентами системи, наприклад, гідроксид-аніоном або молекулою води. Якщо при атаці реагенти діють як нуклеофіли, тоді має місце реакція заміщення. Коли ж реагенти діють як основи (тобто як донори електронної пари щодо гідрогену), у цьому випадку результатом реакції буде відщеплення протона від β -атому карбона з утворенням алкену:



Очевидно, що умови, які сприяють проходженню реакції за механізмом $\text{S}_{\text{N}}1$, будуть сприяти й проходженню реакції за механізмом E_1 , оскільки в обох випадках визначальною стадією є утворення карбонієвого катіона. Відношення мономолекулярного відщеплення до заміщення зберігається майже постійним для даної алкільної групи, незалежно від того, яка група відщеплюється у вигляді аніона. Звідси витікає, що реакції E_1 і $\text{S}_{\text{N}}1$ є пов'язаними й конкуруючими, а проміжним продуктом є карбокатион. Але зміна структури алкільної групи суттєво змінює співвідношення заміщення і відщеплення. Розгалуження при β -атомі сприяє відщепленню за E_1 . Так, у випадку $\text{MeCH}_2\text{CMe}_2\text{Cl}$ утворюється тільки 34 % алкену, тоді як для $\text{Me}_2\text{CHCMe}_2\text{Cl}$ вже 62 %. Такий ефект можна пояснити стеричними причинами.

За механізмом E_1 протікає також реакція дегідратації спиртів, яка каталізується кислотами:



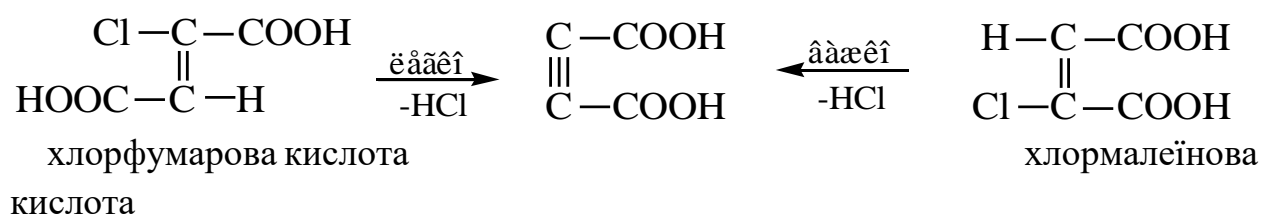
У випадку механізму E_2 швидкість відщеплення, наприклад гідроген галогеніду від галогеналкілу, залежить від концентрації галогеналкілу й гідроксид-аніона. Цю залежність можна пояснити тим, що відщеплення протона від β -атома під дією основи відбувається одночасно з відщепленням галогенід-іона від α -атома карбону:



Той факт, що лімітуючою стадією процесу є розрив зв'язку С–Н, доведено наявністю первинного кінетичного ізотопного ефекту, який спостерігається при заміні атома протію при β -атомі карбону на атом дейтерію.

Реакції відщеплення, які протікають за механізмом E2, стереоспецифічні: вони проходять значно швидше, якщо групи, що відщеплюються, розташовані в *транс*-положенні одна до іншої.

У випадку гексахлорциклогексану один з ізомерів відщеплює HCl на 4 порядки повільніше, ніж інші ізомери, причому цей ізомер відрізняється від інших тим, що не має жодної пари транс-розміщених галогенів. Аналогічна ситуація спостерігається, коли групи, що відщеплюються, просторово зафіксовані подвійним зв'язком. Так, відщеплення HCl протікає значно легше для хлорфумарової кислоти, ніж для хлормалеїнової:



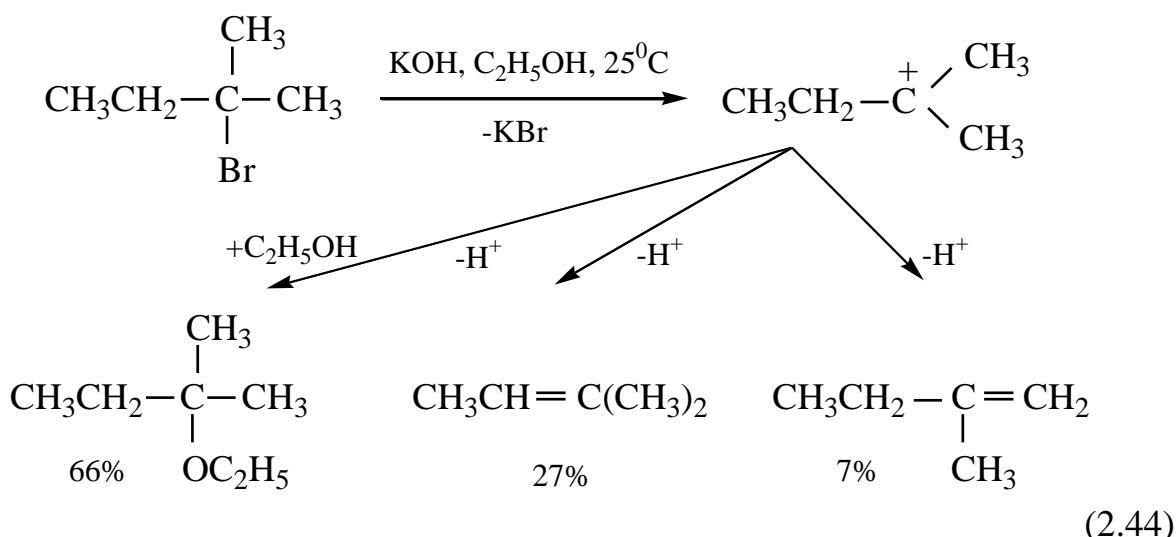
(2.43)

Багато реакцій відщеплення, які каталізуються основами, для алкілгалогенідів і онієвих солей повинні приводити до утворення різних алкенів. Співвідношення, у якому фактично утворюються алкени, залежить від:

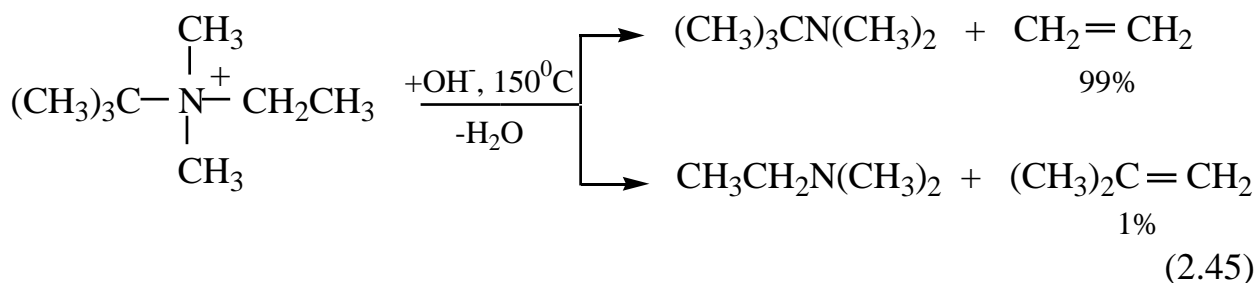
- 1) відносної легкості відщеплення протона;
- 2) доступних альтернативних β -положень;
- 3) відносної стабільності перехідного стану;
- 4) стеричних факторів (розміру основи й групи, що відщеплюється).

Узагальнення експериментальних даних привели до двох правил. Згідно з правилом Зайцева, яке справедливе для відщеплення в алкілгалогенідах і спиртах, має місце переважне утворення алкену, який несе більшу кількість алкільних груп. Правило Зайцева пояснюється третім фактором, тобто вищою стабільністю вторинного карбокатиона.

Згідно з правилом Гофмана, яке справедливе більше для онієвих сполук ($^+\text{NR}_4$, $^+\text{SR}_3$), має місце переважне утворення менш стабільного алкену, який несе меншу кількість алкільних груп (тобто α -олефінів).

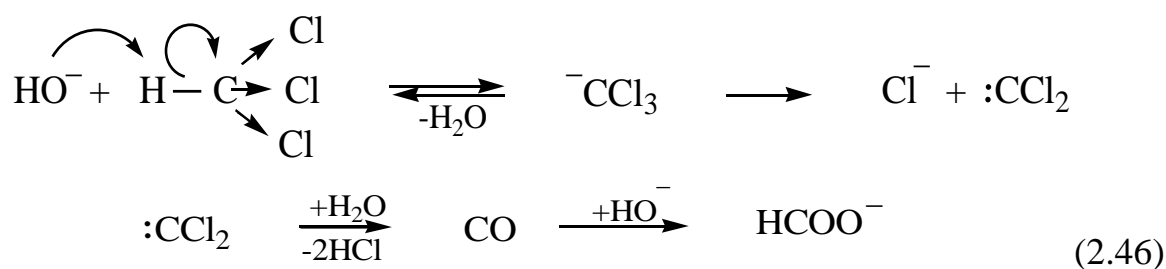


Так, при нагріванні *трет*-бутилетиладиметиламонію утворюється, головним чином, етилен, а не пропілен:



Це можна пояснити, виходячи з першого фактора. Індуктивний ефект метильної групи в пропільному заміснику понижує здатність до відщеплення атомів гідрогену, які зв'язані з β -атомом карбону цього замісника. В етильному заміснику подібний ефект відсутній і доцільнішим є відрив протона від β -атома етильного замісника. Таким чином, можна вважати, що при відщепленні за правилом Зайцева найбільш важливими є ефекти спряження алкільних груп, тоді як при відщепленні за правилом Гофмана переважають індуктивні ефекти. Збільшення ролі стеричних факторів (розміру групи, що відривається, і розгалуженості вихідної сполуки) приводить до збільшення ролі відщеплення за Гофманом.

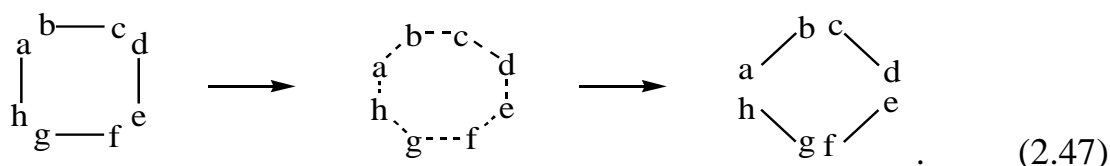
Реакції α -відщеплення зустрічаються рідше. Відомим прикладом такої реакції є гідроліз хлороформу під дією сильної основи:



Початкова атака гідроксид-аніоном гідрогену, а не карбону, зумовлена електроноакцепторною дією атомів хлору, яка підвищує кислотність гідрогену. Рухливість гідрогену підтверджується легкістю ізотопного обміну гідрогену на дейтерій.

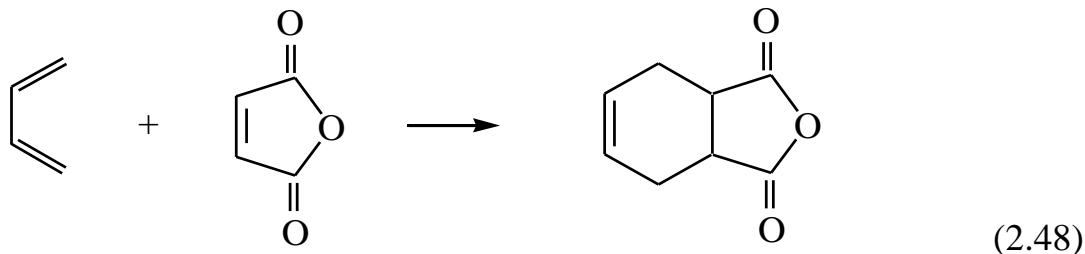
2.3.7 Перициклічні реакції

До цього типу реакцій належать реакції, у яких перебудова системи орбіталей відбувається в єдиному багатоцентровому циклічному перехідному стані:



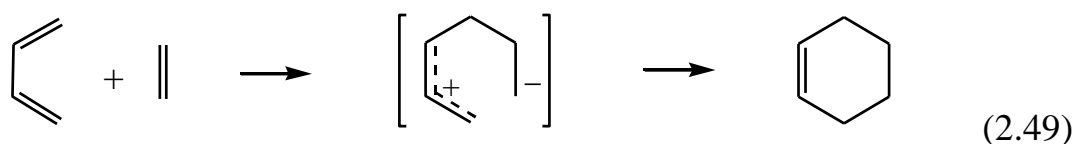
За характером утворення продуктів перициклічні реакції найчастіше належать до реакцій приєднання, фрагментації (відщеплення) і перегруповання. Перициклічні реакції проходять переважно як термічні (під дією нагрівання) або фотохімічні.

Класичним прикладом перициклічної реакції є реакція Дільса–Альдера. Розглянемо її на прикладі взаємодії 1,3-бутадієну з малеїновим ангідридом.

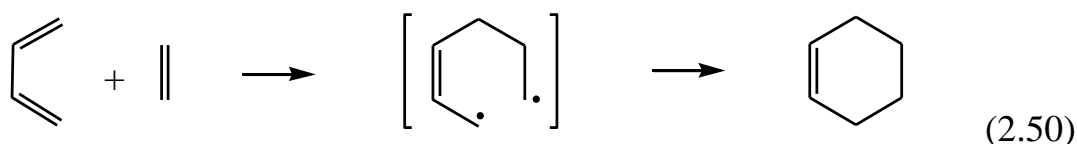


У цьому випадку має місце 1,4-приєднання, яке проходить через циклічний перехідний стан і приводить до цис-приєднання. Наявність електронодонорних замісників у бутадієні й електроноакцепторних у малеїновому ангідриді полегшує реакцію Дільса–Альдера. Відсутність електроноакцепторних замісників у дієнофілі практично зупиняє реакцію. Крім малеїнового ангідриду як дієнофіл може виступати *m*-бензохінон, акролеїн, діетиловий естер ацетилендикарбонової кислоти.

В літературі розглядають три можливі механізми реакції Дільса–Альдера. Згідно з першим, реакція проходить як двостадійний процес, причому на першій стадії за рахунок гетеролітичного утворення нового зв'язку C–C утворюється біполярний іон (цвіттер-іон):

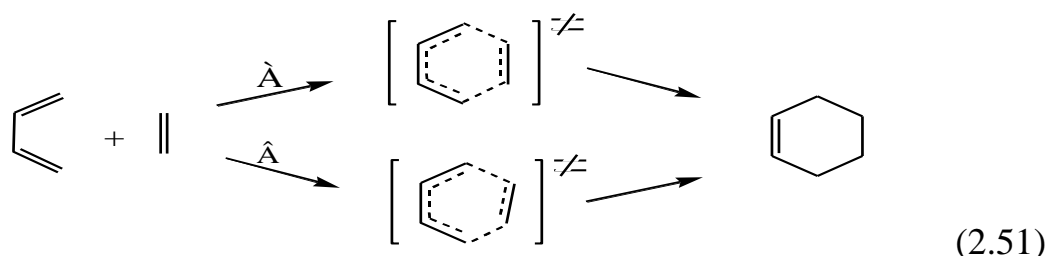


Згідно з другим механізмом, утворення нового зв'язку проходить за рахунок гомолітичного процесу, і на першій стадії утворюється бірадикальний інтермедіат:



У випадку цвіттер-іонного й бірадикального механізмів перша стадія має бути лімітуючою, оскільки рекомбінація іонів протилежного заряду чи вільних радикалів має проходити дуже швидко.

Згідно з третім механізмом, реакція проходить в одну стадію через перехідний стан циклічної будови. Шість π -електронів утворюють єдину делокалізовану систему, і потім відбувається перерозподіл електронної густини, що охоплює всю молекулу. Відповідно до цього механізму, взаємодія відбувається узгоджено синхронно (А) або узгоджено асинхронно (В):



У перехідному стані узгодженого процесу утворюється загальна система делокалізованих молекулярних орбіталей, і розгляд таких процесів у рамках уявлень про локалізовані зв'язки є малопродуктивним. У разі пояснення таких реакцій найрезультативнішими виявились уявлення, що ґрунтувалися на різних квантово-механічних підходах й особливо на методі збуджених молекулярних орбіталей.

РОЗДІЛ 3. ПРИКЛАДИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ МЕХАНІЗМІВ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ПРОМИСЛОВОСТІ

3.1. Механізм реакції каталітичного приєднання хлору до етилену

1,2-Дихлоретан одержують хлоруванням етилену в середовищі 1,2-дихлоретану або інших висококиплячих хлорпохідних в присутності FeCl_3 як каталізатора за реакцією (1.110).

В циліндричний скляний апарат ємністю 0,5 л засипають залізну стружку висотою половини реактора і заливають 250–300 мл 1,1,2,2-тетрахлоретану (чи –1,2,3-ТХЕ). Апарат оснащений барботерами для подачі хлору і етилену і зворотнім повітряним холодильником у вигляді ялинкового дефлегматора висотою 20–30 см. Протягом 3 год в реактор подають 150 мл/хв етилену і 140 мл/хв хлору, підтримуючи в реакторі температуру 85–95 °С за допомогою водяної бані.

Пара 1,2-дихлоретану, що утворюється в результаті реакції, проходить ялинковий дефлегматор, де відокремлюється від парів висококиплячого розчинника, конденсується в прямому водяному холодильнику і збирається в приймачі. Отриманий 1,2-дихлоретан-сирець розділяють на скляній ректифікаційній колонці з насадкою Фенске висотою 0,5 м. У приймачі збирають

фракцію, що кипить при ≈ 85 °С і нормальному тиску. Вихід 1,2-дихлоретану-ректифікату складає 80–85 % від теоретичного.

Для моделювання в лабораторних умовах промислового процесу оксіхлорування етилену в 1,2-дихлоретан за реакцією 1.112 та дослідження каталізатора оксіхлорування етилену автором спеціально була створена і запатентована дослідно-лабораторна установка (ДЛУ) [12], яка влаштована і функціонує наступним чином (рис. 3.2).

Кисень, етилен, хлористий водень, циркуляційний газ або азот через моностати за допомогою вентилів і редукторів подаються на моностати, на $\frac{1}{2}$ заповнені манометричною рідиною (поз. 1), через осушувачі (поз. 2) і вентиля регулювання подачі газів (поз. 7) подаються на ротаметри (поз. 3). Причому всі наведені вище продукти поступають на ДЛУ з трубопроводів промислового цеху ОХЕ, тобто ідентичні за складом з виробничими потоками.

Осушувачі для етилену, кисню, циркуляційного газу і азоту заповнені гранульованим хлористим кальцієм для осушки і очистки газів, а осушувач для хлористого водню заповнений гранульованим силікагелем і активованим вугіллям для осушки і очистки. Подача азоту передбачена у аварійних випадках і для продувки системи.

Очищені і осушені гази зі встановленими витратами з манометрів двома потоками: етилен разом з циркуляційним газом (поток І) та попередньо змішані хлористий водень і кисень (поток ІІ) подаються в нижню каталітичну зону реактора (поз. 9) рис. 1.2.

Роздільна подача газів в реактор (поз. 9) двома потоками рис. 1.2. передбачена з метою запобігання утворення вибухонебезпечних сумішей етилену з киснем. Реактор окислювального хлорування етилену (поз. 9) являє собою кварцеву трубку загальною довжиною 1,2–1,5 м, з внутрішнім діаметром 40 мм, верхня частина якого розширена для сепарації винесених із псевдозрідженого шару частинок каталізатора.

В нижній частині реактора знаходиться пориста кварцева пластинка для рівномірного розподілу газів по січенню реактора. Для обігріву реактора на нього по всій довжині намотана ніхромова електроспіраль. Передбачений незалежний нагрів верхньої і нижньої зони реактора. Температура в реакторі контролюється за допомогою терморпарі (поз. 10) і реєструється на самописці універсального показуючого приладу терморпарному потенціометрі (поз. 11) рис. 1.2. Для виходу на робочий режим реакційні гази з реактора через триходовий кран (поз. 12), який знаходиться в положенні “на скид”, і дренсель, заповнений водою (поз. 13), скидаються під витяжку.

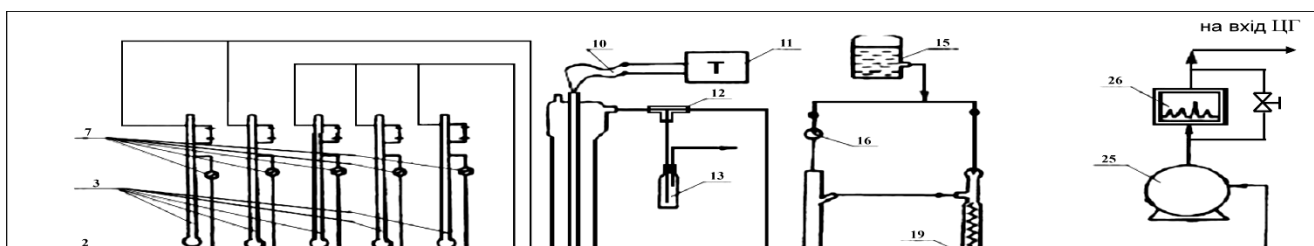


Рис. 3.2. Дослідно-лабораторна - установка окисного хлорування етилену 1.Моностати. 2.Осушувальні уловлювачі. 3. Ареометри. 4.Уловлювачі. 5.Поглинач з лугом. 6.Поглинач з водою. 7.Вентиль. 8.Пристрій для вимірювання тиску ВН-21. 9.Реактор. 10.Термопара. 11.Термопарний потенціометр постійного струму. 12.Триходовий кран. 13.Дрексель з водою. 14.Гартувальна колона. 15.Напірна бутля. 16.Крапельниця. 17.Приймач кислоти. 18.Термометр. 19.Змієвиковий холодильник. 20.Ділильна лійка. 21.Осушувачі. 22.Змієвиковий уловлювач. 23.Дрексельні уловлювачі. 24.Термос. 25.Газовий лічильник. 26.Газовий хроматограф. 27. Збірник 1,2-ДХЕ.

При переключенні триходового крану (поз. 12) в положенні “на дослід” реакційна парогазова суміш, яка складається з продуктів реакції і непрореагованих вихідних речовин, через триходовий кран подається в нижню частину відпарної (гартувальної) колони (поз. 14). Колона орошується водою з напірного бутля (поз. 15) через крапельницю (поз 16). Відпарна колона призначена для повної абсорбції непрореагованого хлористого водню. Утворена в колоні соляна кислота збирається в приймач (поз. 17).

Для запобігання конденсації хлорорганічних продуктів в гартувальній колоні температура води в ній підтримується в межах 80–90 °С, для чого передбачено зовнішній обігрів колони. електроспіраль, яка намотана на колону і покрита термостійким ізоляційним матеріалом (азбестом). Напруга подається включенням на пульті управління кнопки “Нагрів гартувальної колони”, про подачу напруги сигналізує лампа та міліамперметр і вольтметр, температура контролюється термометром .

З верхньої частини гартувальної колони нейтральний реакційний газ з 1,2-дихлоретаном поступає в змієвиковий холодильник (поз. 19), який охолоджується водою, де конденсується основна маса хлорорганіки і вода, яка утворилася в результаті реакції. Конденсат збирається в ділильній лійці (поз. 20), яка призначена для розшарування і розділення дихлоретану і води. По закінченню досліду змієвик холодильника поз. 19 промивають з напірного

бутля (поз. 15) водою. Конденсат води нижнього шару відділяють від дихлоретану і зливають в приймач соляної кислоти (поз. 17), а дихлоретан-сирець верхнього шару зливають в попередньо зважену колбу (поз. 27) рис. 3.2.

Реакційний газ після відділення дихлоретану проходить через осушувач, заповнений гранульованим хлористим кальцієм (поз. 21) і поступає в заохоложені сумішшю солі і льоду до $-15 - -20$ °С трубчатий холодильник (поз. 22) і додаткові (поз. 23) уловлювачі, де повністю конденсується і уловлюється вся хлорорганіка, а саме: несконденсований у водяному холодильнику 1,2-дихлоретан та інші побічні хлорорганічні продукти, температура кипіння яких нижча, ніж у дихлоретану. Уловлювачі заохолоджуються в термосі, заповненому сумішшю льоду і солі NaCl (поз. 24) при температурі $-15 - -20$ °С.

Залишковий циркуляційний газ (абгаз) після уловлювачів, який складається з азоту, кисню, етилену, окису і двоокису вуглецю, пройшовши лічильник (поз. 25), подається для аналізу на газовий хроматограф (поз. 26) і повертається в процес на вхід циркуляційного газу в установку.

Дихлоретан, сконденсований в трубчатому холодильнику поз. 22 та уловлювачах поз. 23 відділяється і зважується та додається до продуктового дихлоретану, який сконденсований в ділільній воронці поз. 20 і в приймачах поз. 26,27 рис. 1.2.

Циркуляційний газ після виходу з хроматографа 26 та перед подачею в реактор додатково нагрівається до температури $+37 - +40$ °С.

У промисловому масштабі 1,2-дихлоретан одержують двома методами: *прямим* хлоруванням етилену в рідкій фазі в присутності каталізатора хлорного заліза за реакцією (1.110) чи *окислювальним* хлоруванням етилену в паровій фазі на каталізаторі Дікона за реакцією (1.112).

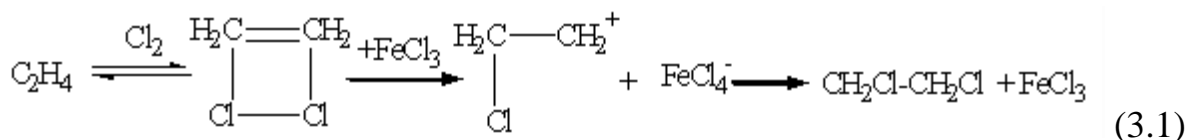
3.1.1. Механізм адитивного хлорування етилену в 1.2-дихлоретан

Процес одержання 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену складається з двох основних стадій:

- 1) синтез 1,2-дихлоретану,
- 2) очищення 1,2-дихлоретану-сирцю.

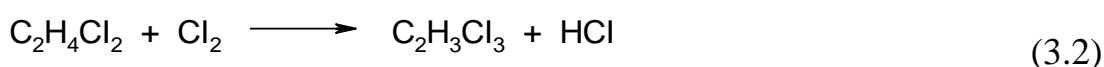
Процес хлорування етилену хлором у рідкій фазі здійснюється в присутності каталізатора, як правило, хлорного заліза, що вводиться в реакційну зону чи спеціально утворюється в результаті корозії стінок реактора.

Механізм каталітичного процесу згідно регламенту виробництва полягає в електрофільному приєднанні хлору з проміжним утворенням π -комплексу з етиленом:



Роль хлориду заліза (III) за літературними даними [3–4] полягає в тому, що він руйнує зв'язки в молекулі хлору, інгібує ланцюгові радикали, прискорює стадію переходу π -комплексів в σ -комплекс з утворенням 1,2-дихлоретану.

В якості побічного продукту утворюється трихлоретан при реакції взаємодії 1,2-дихлоретану і хлору (реакц.1.119). Рідкий 1,2-дихлоретан прокачується через п'ятиступеневу систему промивки. Промивка складається з двох кислотних ємностей, двох лужних і однієї ємності водної промивки.

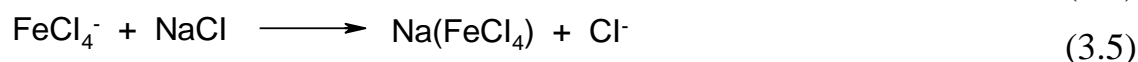


Крім цього, в незначних кількостях утворюються небажані побічні продукти: хлористий етилен, 1,1-дихлоретан, тетрахлоретан, тетрахлоретилен.

Продукт-сирець 1,2-дихлоретан включає також непрореагований хлор, хлористий водень, хлорид заліза (III) і незначні кількості оксиду заліза.

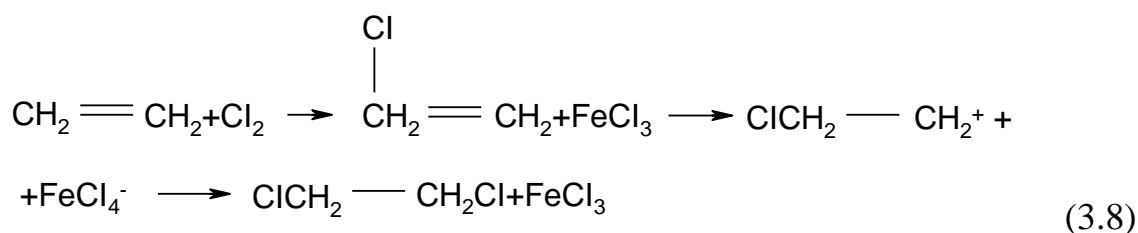
Очистка 1,2-дихлоретану вимагає великих енергетичних витрат, а тому ведуться пошуки нових, економічно вигідних технологічних процесів.

У процесі прямого хлорування етилену 1,2-дихлоретан одержують також [4] взаємодією етилену й хлору в середовищі рідкого 1,2-дихлоретану під тиском 3–4 бар і температурі 120–125 °С в присутності каталізатора – трихлористого заліза та промотора – хлористого натрію. При цьому проходять наступні реакції:



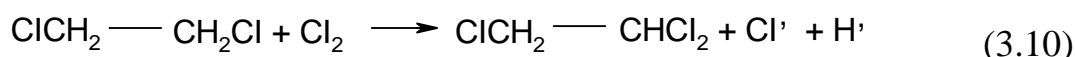
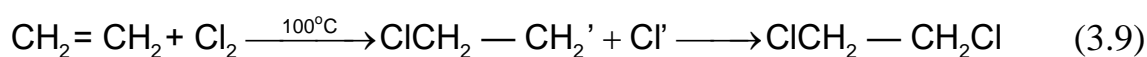
Механізм каталізуючої дії полягає в електрофільному приєднанні хлору до етилену з утворенням π і δ комплексів, а також в утворенні каталітичного комплексу між каталізатором і промотором. Таким чином хлористе залізо разом із хлористим натрієм є переносником іонів хлору в реакції приєднання. [2, с.25]

На відміну від відомого механізму реакції:



на другому етапі каталітичний комплекс трихлористого заліза переходить в каталітичний комплекс із хлористим натрієм донорно-акцепторного типу: $\text{Na}(\text{FeCl}_4)$ реакція (1.122). Причому регенерація каталізатора та промотора проходить по ходу реакції.

Крім того, разом з іонним механізмом реакції, при несприятливих умовах, а саме при підвищенні температури та концентрацій каталізатора і промотора, може протікати вільно-радикальний процес заміщеного хлорування етилену до 1,1,2-трихлоретану (ТХЕ):

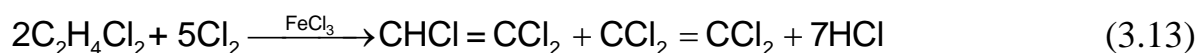


Можливий також іонний механізм заміщеного хлорування вже утвореного 1,2-дихлоретану в 1,1,2-трихлоретан:



В обох випадках іде утворення хлористого водню, що погіршує умови одержання 1,2-дихлоретану по іонному механізму, забруднює реакційне середовище і приводить до корозії обладнання.

Окрім цього, при надлишку хлору і хлористого заліза, може протікати реакція заміщення водню в дихлоретані з утворенням трихлоретилену (ТХЕтл) й тетрахлоретилену:



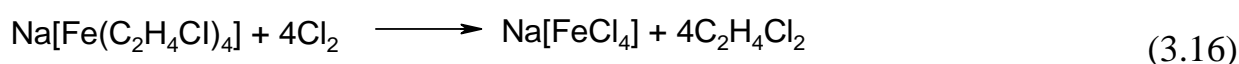
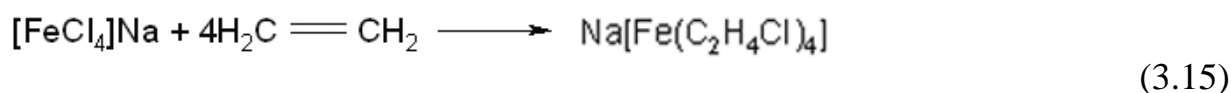
Їх ми знаходимо в продуктовому дихлоретані як побічні продукти основної реакції.

Автором даної книги запропонований новий механізм процесу прямого хлорування [17].

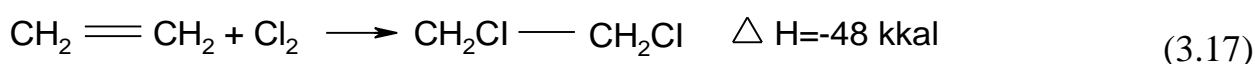
Дана реакція відноситься до реакцій, які каталізуються хлоридами металів (кислотами Льюїса), конкретно хлоридом заліза (III) в суміші з хлоридом натрію.

На відміну від раніше прийнятого механізму реакції приєднання хлору до етилену через каталітичний комплекс хлориду заліза (III), ми вважаємо, що на

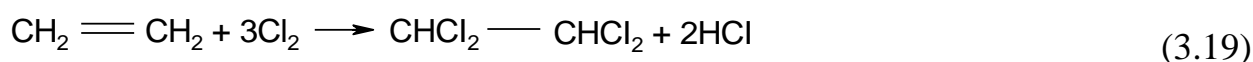
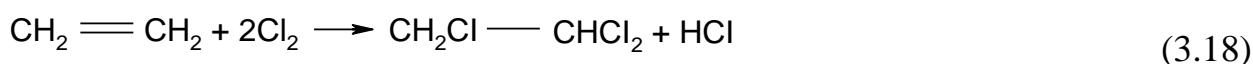
другому етапі хлорид заліза (III) переходить в FeCl_4^- , який стабілізується комплексом з хлористим натрієм $\text{Na}^+[\text{FeCl}_4]^-$. На другій стадії хлорування проходить за допомогою цієї комплексної солі (реак.1.131), причому утворюється комплекс з участю етилену з подальшим утворенням 1,2-дихлоретану та регенерацією каталізатора до хлориду заліза (III) і хлориду натрію, які в подальшому знову утворюють комплекс, що використовується в процесі.



При отриманні дихлоретану взаємодією етилену з хлором у середовищі рідкого дихлоретану, який розчиняє обидва газу, реакція протікає фактично в гомогенному середовищі. Завдяки цьому досягається безпека процесу, тому що суміш газоподібних хлору і етилену вибухонебезпечна, і покращуються умови теплопередачі. Відвід реакційного тепла значно полегшується і повністю усувається можливість місцевих перегрівів. Крім того, в середовищі дихлоретану процес протікає з участю розчиненого каталізатора ($\text{Na}^+[\text{FeCl}_4]^-$) і швидкість реакції значно вища, ніж при взаємодії газоподібних етилену і хлору [3].



При взаємодії газоподібного етилену з рідким хлором, крім продукту приєднання хлору по подвійному зв'язку (1,2-дихлоретану), утворюються також продукти заміщення – трихлоретан, тетрахлоретан; а також такі побічні продукти такі, як хлороформ, чотирихлористий вуглець та вищі поліхлориди:



Реакції заміщення прискорюються з підвищенням температури. При температурах від -30 до -20 °C отримується майже виключно дихлоретан, в

той час, як при +20 °С утворюється переважно трихлоретан. При подальшому підвищенні температури проходить більш глибоке заміщення з утворенням тетрахлоретану [4].

В таблиці 1.4 наведений склад продуктів хлорування газоподібного етилену в рідкому хлорі при різних температурах (в %) . [5]

Склад продуктів, які одержуються, різко міняється, якщо в реакційне середовище вводити вільний кисень. При цьому утворення продуктів заміщення сповільнюється і навіть зупиняється. Пояснюється це тим, що ланцюгова реакція заміщення в присутності кисню обривається. Ця обставина значно спрощує технологію виробництва 1,2-дихлоретану.

Тому при додаванні кисню можна проводити взаємодію етилену з хлором при 20–30 °С і відводити тепло реакції холодною водою без охолодження розсолем, який використовується при температурах нижче 0 °С. Завдяки цьому спрощується апаратне оформлення процесу і знижується собівартість 1,2-ДХЕ [6].

Таблиця 3.4.

Склад продуктів хлорування етилену при різних температурах

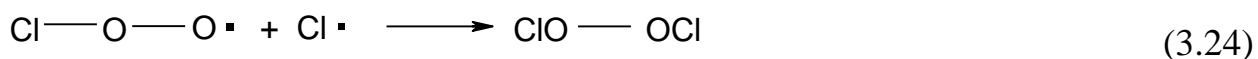
Назва продуктів	Температура реакції хлорування етилену		
	t= -25 °С,	t= 0 °С,	t= +20 °С,
	%	%	%
Дихлоретан	93	66	20
Трихлоретан	2	21	53
Тетрахлоретан	1	4	6
Вищі поліхлориди	3	4	13

Механізм інгібування киснем реакції заміщення атома водню атомом хлору точно не відомий. Припускають, що радикали хлору, які утворюються в процесі хлорування етилену при підвищених температурах



реагують з киснем за схемою





внаслідок чого число радикалів хлору значно зменшується і реакція заміщення інгібується [4].

Виходячи із запропонованого авторами книги [11] металокомплексного механізму (реакції 3.22–3.25) приєднання хлору до етилену, можна зробити такі висновки:

1. Для процесу прямого хлорування етилену небезпечним є надлишок хлору, каталізатора та промотора у відношенні до етилену тому, що при цьому проходить перехід реакції приєднання в реакцію заміщення.

2. Наведений механізм реакції підтверджує високу селективність та продуктивність процесу адитивного хлорування в присутності комплексу $\text{Na}^+[\text{FeCl}_4]^-$, що у свою чергу дає можливість використовувати для цього процесу хлор-газ невисокої чистоти, а також дешеві фракції олефінів. У випадку роботи з розведеними газами є можливість працювати при невисоких тисках, що інтенсифікує процес і покращує вловлення парів 1,2-дихлоретану.

3.2. Механізм промислового виробництва 1,2-дихлоретану методом каталітичного окиснювального хлорування етилену

На даний час для процесу оксихлорування етилену застосовують каталізатор CuCl_2 , нанесений на мікросферичний, стійкий до стирання носій $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Нанесення активного каталізатора не викликає технологічних затруднень. Використовують носій – мікросферичний оксид алюмінію фірми “Харшоу” і “Акзо”, “Монтекатіні” і інших фірм [3].

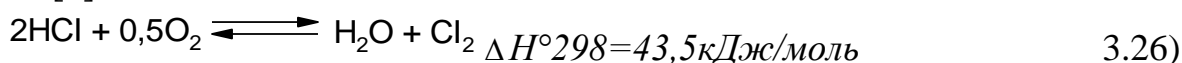
Процес одержання 1,2-дихлоретану окиснювальним хлоруванням етилену складається в основному із трьох стадій:

- 1) оксихлорування етилену в 1,2-дихлоретан,
- 2) розділення продуктів оксихлорування,
- 3) ректифікація 1,2-дихлоретану-сирцю.

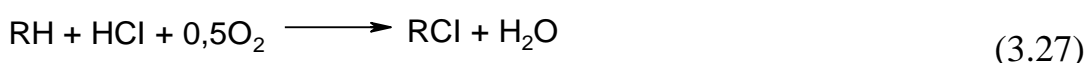
Процес оксихлорування може проводитися в стаціонарному або псевдо-зрідженому шарі каталізатора – синтетичного пористого носія (окису алюмінію або алюмосилікату з нанесеними на нього солями міді). Тепловіддача здійснюється вмонтованими в реактор теплообмінниками.

У процесах суміщеного хлорування все більш важливе значення набуває

реакція окислювального хлорування (оксіхлорування), яка дозволяє корисно утилізувати HCl і складати виробництва, збалансовані по хлору, тобто які не мають відходів HCl чи соляної кислоти. В її основі лежить відома реакція Дікона [4]:



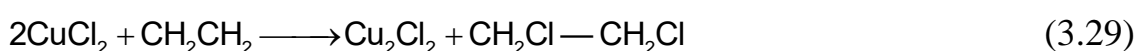
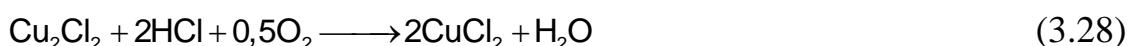
Вона зворотна й екзотермічна, внаслідок чого константа рівноваги падає при підвищенні температури. Каталізатори на основі хлоридів міді дозволяють здійснити її з великою швидкістю при 250–450 °С. В цих же умовах іде, як відомо, хлорування вуглеводнів, і при суміщенні обидвох реакцій в одному апараті протікає оксіхлорування при допомозі хлористого водню і кисню (окислювальне хлорування), яке стає вже незворотнім:



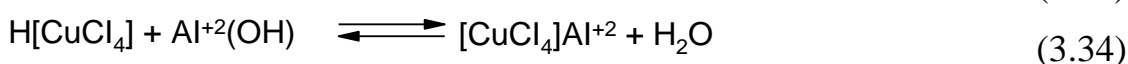
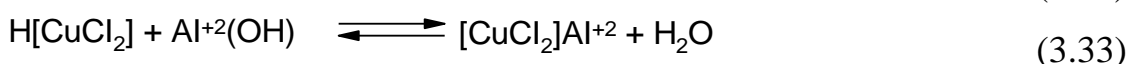
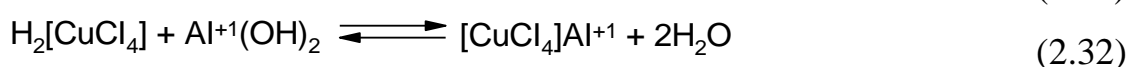
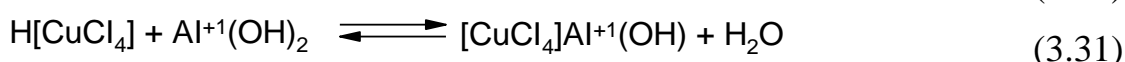
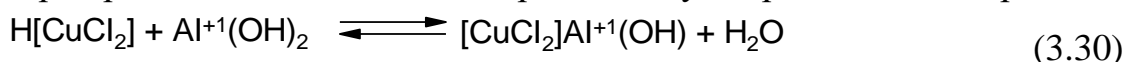
Крім цієї основної реакції, проходить побічне окислення вуглеводню киснем (горіння), гідроліз хлорпохідних водяною парою і дегідрохлорування. З цієї причини окислювальне хлорування можна використовувати лише для більш стабільних до побічних реакцій вуглеводнів і хлорпохідних, перш за все до етилену, бензолу і метану.

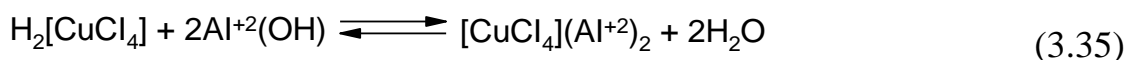
Окислювальне хлорування етилену, як і його термічне хлорування, протікає в двох напрямках: з заміщенням атомів водню при високій температурі (350–400 °С) і з переважаючим приєднанням по подвійному зв'язку при 260–300 °С.

При адитивному оксіхлоруванні етилену, яке проходить при відносно низькій температурі, механізм реакції змінюється, і безпосереднім хлоруючим агентом є вже не хлор, а хлорна мідь:



Припускають [5], що кисень окислює Cu (I) в оксіхлориди Cu (II), які при допомозі HCl перетворюються в CuCl₂, і мідні солі набувають ролі носіїв хлору. Але автор [10] припускає, що між поверхневими групами носія й каталізатора при його нанесенні на поверхню можуть проходити інші реакції:





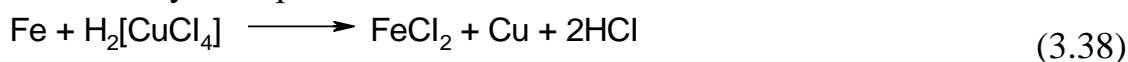
Можливість утворення вказаних комплексів представляється в такий спосіб. Відомо, що хлорид міді в концентрованих розчинах соляної кислоти утворює ди- і тетра- комплексний хлорид міді (реакції [7]).



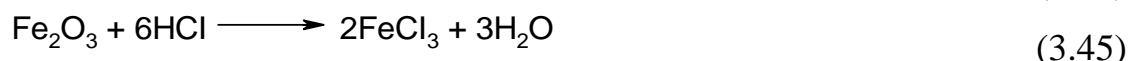
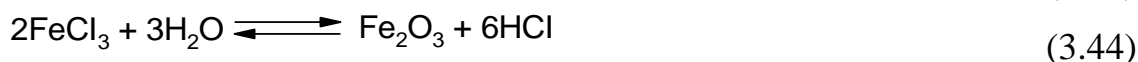
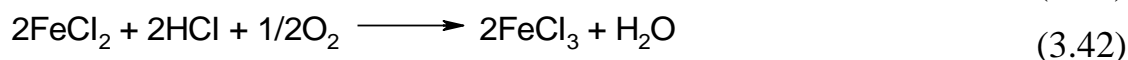
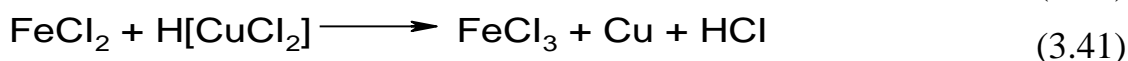
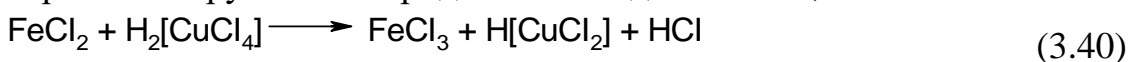
З літературних джерел відомо, що нанесення хлориду міді на поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводять із розчинів CuCl_2 у концентрованій соляній кислоті.[23]

У такий спосіб на поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наноситься не CuCl_2 , а комплексний тетрахлорид міді, що утворюється по реакціях (1.153, 1.154). З огляду на дані авторів [7] про те, що комплексний тетрахлорид міді має плоску будову квадрата, він може легко розміщатися між шарами носія Al_2O_3 у порах і на поверхні, які існують в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $[\text{CuCl}_4]^{-1}$ має плоску, а CuCl_2 лінійну будову, і тому легко координує з поверхнею $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Одночасно із цим відомо, що стінки реакторів оксіхлорування і зовнішні поверхні змійовиків (охолодження й нагрівання) покриваються досить великим шаром металевої міді [9], яка, як ми вважаємо, відновлюється з $[\text{CuCl}_4]^{-2,-1}$ по наступних реакціях:

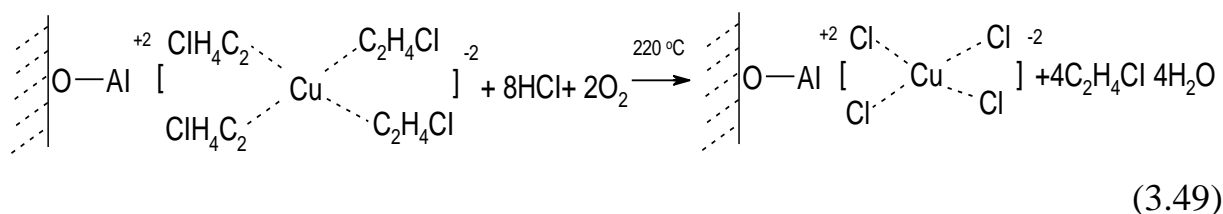
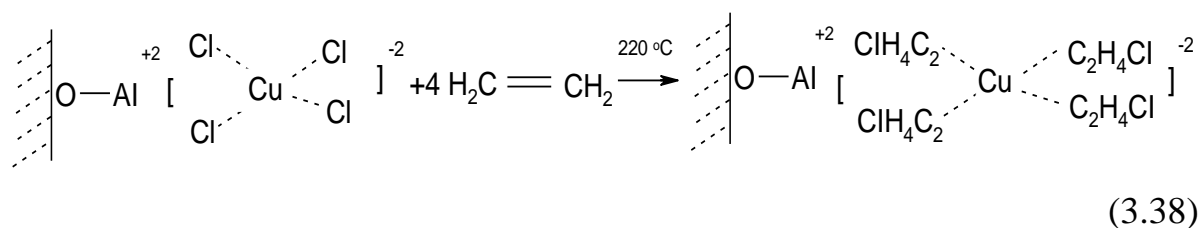
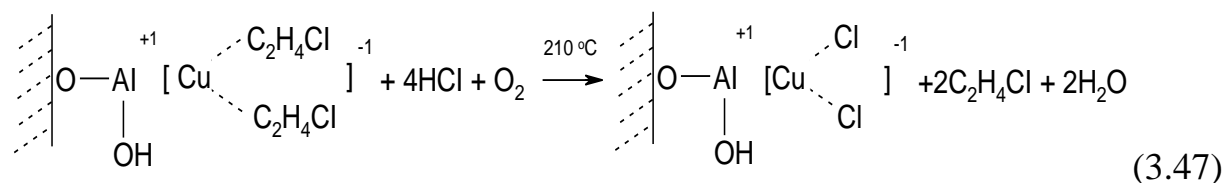
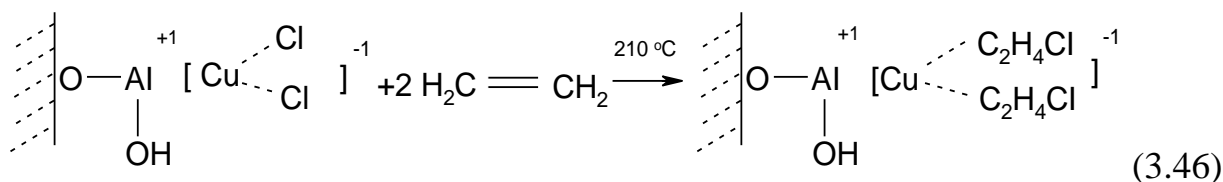


Це приводить відповідним чином до досить сильного забруднення каталізатора оксіхлорування хлоридами й оксидами заліза,

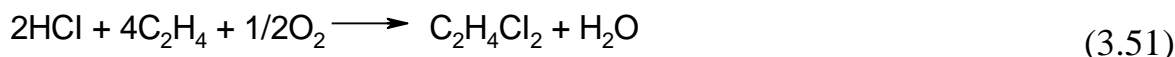
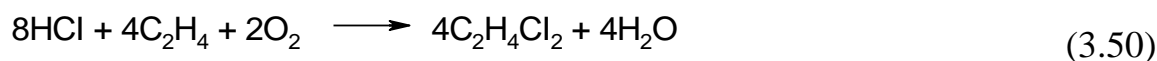


які потім важко піддаються регенерації й відновленню на поверхні каталізатора оксіхлорування етилену.

Таким чином, виходячи з даних авторів [10] по рентгеноструктурному аналізу та електронної мікроскопії, а також попередньо одержаних даних по ІК-спектроскопії та ДТА аналізу зразків носія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та каталізаторів типу оксіхлорування [11], можна запропонувати наступний механізм каталізу процесу ОХЕ на поверхні названих каталізаторів.



Таким чином, при підвищенні навантаження реакторів в 2 рази з використанням тієї ж кількості каталізатора, продуктивність по 1,2-ДХЕ зросте майже в два рази в порівнянні до звичайних співвідношеннях реагентів



Для цільової реакції теоретично здійснюється співвідношення $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=2:1:0,5$. Але в реальних процесах беруть підвищені мольні співвідношення по кисню: $\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=2:1:0,7$. Цей надлишок кисню – 0,2 моль іде на реакцію повного та неповного окислення етилену:



Для реакції оксіхлорування, яка відрізняється високою екзотермічністю, зазвичай застосовують реактор з псевдозрідженим шаром каталізатора і охолоджуючими пристроями, який в лабораторних умовах був змодельований авторами на дослідно-лабораторній установці [12].

Для промислового процесу каталізатор готують, осаджуючи хлориди міді з додаванням хлоридів лужних металів в кислому середовищі, які знижують леткість мідних солей через їх комплексоутворення на пористому носії –

глиноземі, алюмосилікаті, пемзі і інших [8]. В залежності від летучості отриманих продуктів і необхідності в рециркуляції неперетвореного вуглеводню, для проведення процесу можна використовувати технічний кисень чи повітря, застосовуючи, особливо для останнього випадку, підвищений тиск (5–10 кгс/см²; 0,5–1 мпа). Кисень беруть у надлишку – близько 5 % по відношенню до стехіометричного. Відношення у вихідній суміші вуглеводню і НСІ визначається наявністю послідовних реакцій і складом цільового продукту. Наприклад, при адитивному оксіхлоруванні етилену без каталізатора мольне відношення НСІ:С₂Н₄ складає (2–2,2):1, а при заміщувальному оксіхлоруванні до монохлориду етилену необхідний надлишок циркулюючого вуглеводню. При часі контакту в реакторі 5–20 с, ступінь конверсії НСІ досягає 75–98 %, для кисню 80–95 %. В залежності від температури й будови вуглеводню доля його, яка йде на згоряння, складає 1,5–6 %. Замість газоподібного НСІ можна використовувати концентровану соляну кислоту, а при заміщувальному хлоруванні і хлор. В останньому випадку окисленню піддається НСІ, який утворюється при реакції заміщення, що майже у два рази знижує витрату хлору.[12] Через наявність у реакційній масі парів води при процесах оксіхлорування спостерігається сильна корозія апаратури. Крім звичайного захисту корпусів реакторів керамічними матеріалами, для виготовлення охолоджуючих пристроїв застосовують спеціальні сплави. [14].

На рис.3.5. показана технологічна схема одержання 1,2-дихлоретану окислювальним хлоруванням етилену. В реактор поз. R1 – сталевий апарат колонного (для псевдозрідженого шару каталізатора) чи трубчатого (для стаціонарного шару каталізатора) типу подають етилен, циркуляційний газ (містить 3–6 % ДХЕ, 0,5–1 % О₂, 3–5 % С₂Н₄, 25–55 % СО₂, 0,5–3 % СО і решту складає азот).

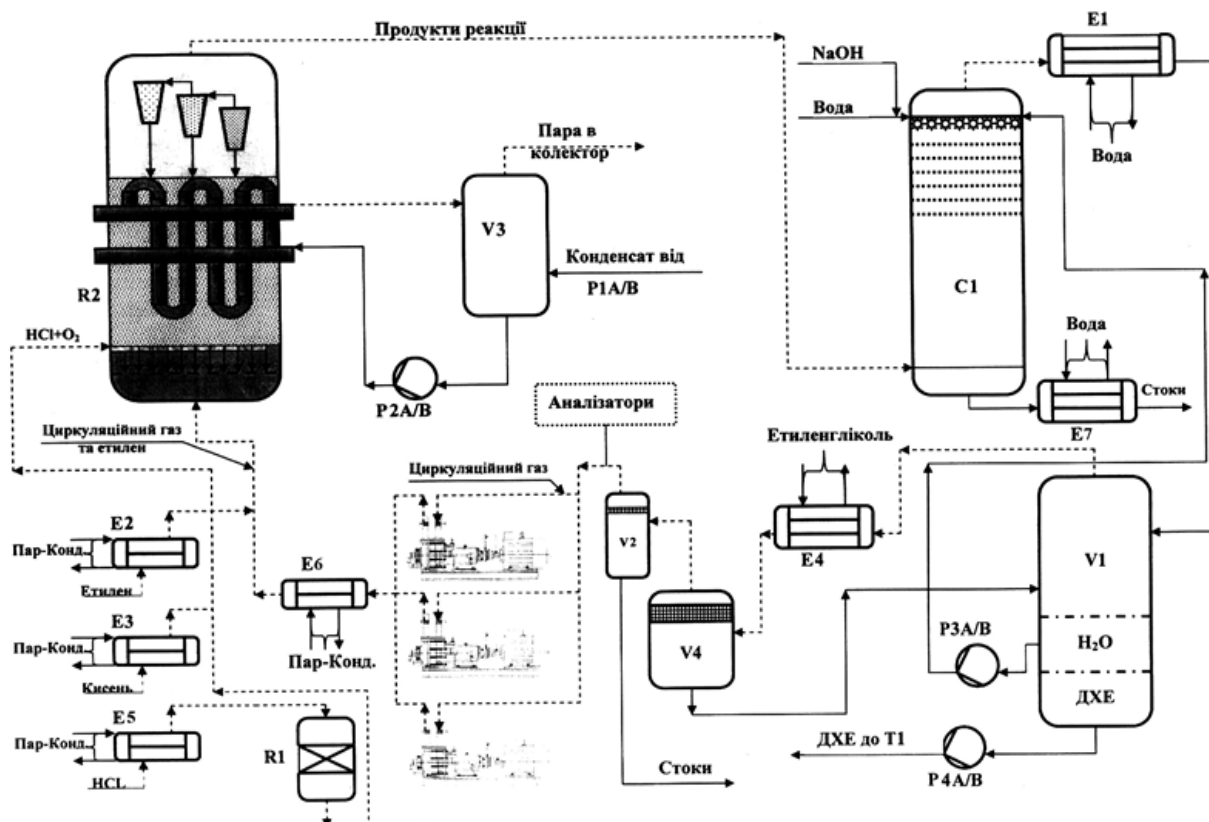


Рис 3.5. Промислова технологічна схема окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан з використанням кисню та циркуляцією абгазів процесу. (R1 – реактор гідрування; R2 – реактор оксихлорування етилену; V1, V2, V4 – абшайдери; P1, P2, P3, P4 – насоси, C1 – гартувальна колона; E1, E4, E7 – конденсатори; E2, E3, E5, E6 – підігрівачі; V3 – паровий барабан.)

3.2.1. Особливості технології промислового синтезу 1,2-дихлоретану окиснювальним хлоруванням етилену на каталізаторах Дікона

Хлористий водень, попередньо гідрується від залишків ацетилену в реакторі гідрування R2, при співвідношенні реагентів, яке забезпечує 3–5 % - ний надлишок етилену (по об'єму). Температура реакції 210–260 °С. Всі сировинні потоки попередньо нагріваються в підігрівачах (поз. E2, E3, E5 рис. 1.5). Реакційні гази, які виходять з реактора, містять пари 1,2-дихлоретану, реакційну воду, інертні гази, побічні продукти і непрореаговані продукти. Вони поступають у гартувальну колону (поз. C1 рис. 1.5), де проходить охолодження газів і видалення з них непрореагованого хлористого водню. Також у гартувальну колону подається луг для нейтралізації хлороводню. Після колони нейтральні пари конденсуються в конденсаторі поз. E1, і конденсат поступає у абшайдер поз. V1. Туди ж подається луг і вода для відмивки від утвореного в процесі окислювального хлорування за рахунок побічної реакції хлораля і HCl. Вода з абшайдера повертається в гартувальну

колону поз.С1, а 1,2-дихлоретан – в збірники 1,2-дихлоретану поз.Т1. Регулювання температури в реакторі поз.Р2 здійснюється за допомогою подачі охолоджуючої води з парового барабана поз.В3 через охолоджуючі змійовики. При цьому частина циркуляційної води випаровується. В паровому барабані парова фаза відділяється від рідкої і отримана пара виводиться в колектор пари низького тиску.

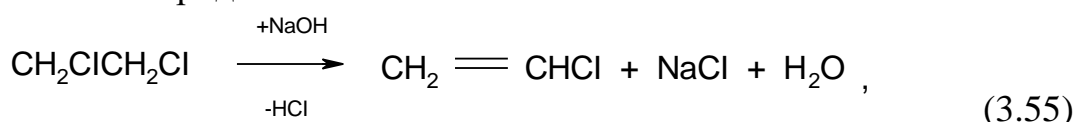
Відхідні гази з абшайдера поз.В1 поступають на охолодження в конденсаторі поз.Е4 і відділення можливого конденсату в абшайдерах поз.В4,В2 рис.1.5. Конденсат повертається у абшайдер поз.В1. А інертні гази з непрореагованими продуктами компресуються і проходять через підігрівач поз.Е6, і повертаються в реактор. Кислий водяний конденсат з колони поз.С1 охолоджується в конденсаторі поз.Е7 і передається на санітарну очистку. Ступінь конверсії етилену близько 95 %, хлористого водню ≈ 98 %. Чистота 1,2-дихлоретану складає ≈ 97 % [14]. Удосконалення процесу окисного хлорування етилену шляхом очистки–виморожування циркуляційного газу від залишку 1,2-ДХЕ, яке пропонують автори [8] дозволить підвищити ефективність процесу окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан.

Це дозволить збільшити конверсію сировинних реагентів C_2H_4 , HCl , O_2 , та підвищити селективність процесу по виходу 1,2-ДХЕ і зменшити кількість побічних ХОВ.

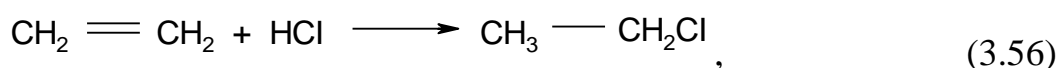
Теоретична витрата основної сировини в кг на 1 т готового продукту			
1,2-ДХЕ:	Етилен	283 кг	1 моль
	Хлористий водень	737 кг	2 моль
	Кисень	162 кг	0,5 моль

Низько- і висококиплячі фракції після ректифікації 1,2-дихлоретану-сирцю містять в основному поліхлориди етану (1,1,2-трихлоретан, 1,1,2,2-тетрахлоретан, хлоретил, дихлоретилени і т.п.). Після освітлення й осушки їх можна використати для одержання три- і перхлоретиленив.

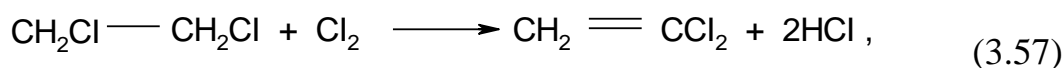
Домішки, що утворюються в технічному продукті при промисловому виробництві: вінілхлорид:



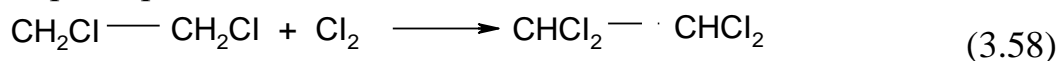
хлористий етил:



вініліденхлорид:



хлористий аліл, 1,2-дихлоретилен, трихлоретилен, 1,1,2-трихлоретан, 1,1,2,2-тетрахлоретан :



хлороформ, чотирихлористий вуглець.

Технічні вимоги до готового продукту 1,2-дихлоретану

	Вищий сорт	Сорт 1	Сорт 2
Температурні межі перегонки, в яких повинно відганятися не менше 94 %			
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (за об'ємом), °С	Не нормується		81–86
Забар (по Хазену) по Pt-Co шкалі, не більше..	10	10	20
Вміст, % 1,2-дихлоретану, не менше . . .	99,975	99,5	Не нормується
органічних домішок у перерахунку на сухий продукт, не більше	0,25	Не нормується	
в тому числі			
вініліденхлориду	0,002	Те саме	
1,2-дихлорпропану	0,005	Те саме	
хлористого алілу	0,002	Те саме	
вологи, не більше	0,01	0,05	0,12
сухого залишку після упар., не більше	0,0008	0,004	0,004
заліза, не більше	0,0004	0,0004	---
Кислотність або лужність, % у перерахунку			
на HCl, не більше	0,0002	0,004	0,004
на NH ₃ , не більше	Не нормується		0,004

3.3. Механізми реакцій утилізації та переробки хлорорганічних відходів виробництва вінілхлориду, дихлоретану та інших галогенопохідних

Виробництво хлорорганічних сполук є найбільш потужним сектором споживання хлору в промисловості. Це також основний сектор використання хлору, котрий продовжує зростати. До тих пір, поки промисловість не відмовиться від суміщеного виробництва хлору та каустичної соди, виробництво органічних хлорпохідних, імовірно, залишиться основним резервуаром для прийому хлору, оскільки попит на нього в інших секторах понижується.

За останні 10–15 років промисловість прагнула розширити ринки збуту хлорвмісних полімерів: полівінілхлориду (ПВХ), полівініліденхлориду (ПВДХ), хлоропренового каучуку та їх сополімерів в чому було досягнуто суттєвих результатів. На ПВХ замінено чимало традиційних матеріалів, які використовувались для виробництва будівельних профілів та матеріалів, вікон і дверей, упаковочних матеріалів, труб, різного роду покриттів, меблів. та ін.

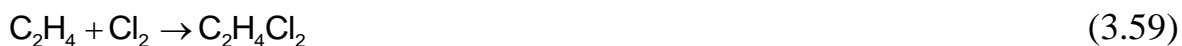
Найближчим часом намічається суттєве зростання ринку збуту ПВХ в країнах, що розвиваються [20].

Нарощування виробничих потужностей з виробництва ПВХ супроводжується зростанням кількості промислових хлорорганічних відходів (ХОВ). В світовому масштабі утворюється приблизно 1,2–1,5 мільйонів тонн ХОВ на рік [21, 22]. Найбільш суттєві кількості хлорорганічних відходів утворюються саме на стадії одержання хлоропохідних метану і етилену, наприклад: хлороформу, 1,2-дихлоретану(1,2-ДХЕ), вінілхлориду(ВХ).

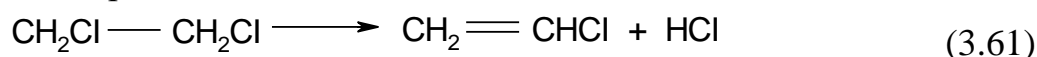
ХОВ, що утворюються на промислових хлорорганічних виробництвах, так чи інакше опиняються в повітрі та воді. Так, повітряна емісія ВХ американською промисловістю згідно її власних даних [20] дорівнює 520 тонн на рік. Ще 240 тонн на рік утворюється, як це не парадоксально, за рахунок виробництв, що утилізують ХОВ спаленням, за рахунок неповного згоряння.

Схема всіх п'яти основних стадій сучасного виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ на ТОВ “Карпатнафтохім” (м. Калуш, Україна) показана на блок-схемах рис.8.1–8,5. При цьому на кожній стадії утворюються свої специфічні хлорорганічні відходи, які змішуються та спалюються на стадії утилізації хлорорганічних відходів та синтезу абгазної соляної кислоти, рис.8.5.

1,2-дихлоретан на цьому виробництві синтезують за допомогою прямого – реакція (8.1) та оксіхлорування – реакція (8.2):



Термічним дегідрохлоруванням 1,2-дихлоретану в паровій фазі одержують вінілхлорид



При цьому спільно з цільовими продуктами 1,2-дихлоретаном і вінілхлоридом утворюються побічні хлорорганічні продукти, або відходи. Ці відходи утворюються через домішки у сировині, за рахунок неповного протікання основних та протікання побічних процесів. Рідкі ХОВ утворюються на стадіях прямого і оксіхлорування етилену та піролізу 1,2-дихлоретану і виділяються на стадіях ректифікації, обезводнення та очистки. На стадії піролізу ДХЕ утворюється тільки незначна кількість газоподібних ХОВ – 10–20 %.

Рідкі легкокиплячі та висококиплячі ХОВ (з температурами кипіння нижче від ДХЕ та відповідно вище) складають близько 85 % усіх відходів цього виробництва. Крім них, утворюються газоподібні ХОВ та незначна кількість твердих відходів, що виділяються при чистці обладнання. Сумарна

кількість усіх утворених ХОВ складає до 3–5 % від кількості одержаного товарного ВХ.

Рідкі ХОВ представляють собою складну, багатоконпонентну суміш хлорованих сполук, які неможливо ефективно розділити за допомогою ректифікації, оскільки вони утворюють азеотропи.

Важливим фактором є те, що хлорорганічні відходи не мають постійного хімічного складу. На склад ХОВ значним чином впливає сировина та технологічні режими роботи стадій прямого та оксіхлорування, а також режими роботи ректифікаційних колон.

Загальна кількість утворених ХОВ при максимальній проектній потужності цього виробництва в 370 тис. тонн ВХ на рік може досягти 6750 т ХОВ у рік. За теперішньою технологією ці всі відходи спалюються з утворенням соляної кислоти [23]. Так, в 2003 році було спалено 6012,6 тонн рідких хлорорганічних відходів, при цьому втрачено 1836 т етилену і 4176 т хлору, тому що отримана соляна кислота, забруднена ХОВ, теж викидається після нейтралізації в стічні води виробництва.

3.3.1. Утворення хлорорганічних відходів

Тверді і рідкі хлорорганічні відходи утворюються на всіх п'яти стадіях виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду, представлених на рис.8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, а це:

1. Стадія оксіхлорування етилену в 1,2 дихлоретан.
2. Стадія прямого хлорування етилену в 1,2 дихлоретан.
3. Стадії очистки 1,2-дихлоретану, обезводнення і відділення легкокиплячих та ректифікація 1,2-ДХЕ і ВХ.
4. Стадія піролізу дихлоретану і одержання вінілхлориду.
5. Стадія процесу спалювання ХОВ та синтезу абгазної соляної кислоти.

Тверді залишки ХОВ, які утворюються при періодичній очистці фільтрів, ректифікаційних колон, теплообмінників, печей піролізу, емкісного обладнання і після центрифуги, на стадії очистки стічних вод вивозяться в відвал, і в бочках закопуються в землю.

Рідкі хлорорганічні залишки, які утворюються в процесі виробництва хлорвінілу, до яких відноситься легкокипляча фракція із стадії ректифікації ДХЕ та хлорорганічні залишки із збірника системи спорожнення направляються на стадію спалювання хлорорганічних залишків. Регенований хлористий водень поступає на стадію оксіхлорування або у вигляді соляної кислоти утилізується нейтралізацією.

Технологічні стадії окислювального (рис.8.1) та прямого (рис.8.2) хлорування етилену в 1,2-ДХЕ були описані нами в попередніх розділах 1.7 і 2.1. Тут ми зупинимось тільки на тих процесах, при яких утворюються ХОВ і які не були нами наведені раніше.

3.3.2. Ректифікація дихлоретану

Рецикловий дихлоретан, який виділяється на стадії ректифікації хлорвінілу (рис.8.3), поступає в колону виділення легкокиплячих поз.С-401. В колону поз.С-401 також поступає дихлоретан верхнього погону колони поз.С-403. Із верху колони поз.С-401 несконцентровані гази виводяться в санітарну колону поз.С-110 або скидаються через повітропровід з іскрогасником, що безперервно продувається азотом в атмосферу. Із куба колони поз.С-401 дихлоретан подається в колону поз.С-402. Сюди ж подається осушений дихлоретан із куба колони поз.С-301. Несконденсовані гази з верхньої частини колони поз.С-402 поступають в конденсатор поз.Е-411 і скидаються через повітропровід, який безперервно продувається азотом. Куб колони поз. С-403 подається на живлення колони поз.С-403. В колоні поз. С-403 зверху відбирається чистий дихлоретан, а із кубу виводяться важкі фракції на стадію спалювання рис.8.5. Несконденсовані пари ДХЕ і інерти (азот, хлороводень) поступають в хвостовий конденсатор поз.Е-404 і через повітропровід, який безперервно продувається азотом, викидається в атмосферу.

3.3.3. Механізм піролізу дихлоретану

Дихлоретан-ректифікат подають в піч для піролізу (рис.8.4). Температура в печі піролізу підтримується в інтервалі $+460 - +520$ °С згорянням паливного газу. Димові гази, що утворюються при згорянні палива викидаються в атмосферу через трубу розсіювання висотою 38 м.

Піролізу піддається 45–60 % дихлоретану. Реакційні гази, які складаються з вінілхлориду, хлороводню і дихлоретану, після печі піролізу поступають в закалювальну колону поз. С-501 А, В, С, де відбувається різке охолодження до температури $+60 - +90$ °С. Частина утвореного дихлоретану охолоджується і подається на зрошування закалювальних колон, інша частина ДХЕ направляється на стадію ректифікації вінілхлориду в колону поз С-601.

Реакційні гази, які містить хлороводень і вінілхлорид з верхньої частини закалювальної колони поз. С-501 А, В, С з об'ємним розходом 300 м³/г поступають на проміжну конденсацію.

3.3.4. Властивості хлорорганічних відходів

Основними постійними джерелами викидів шкідливих речовин виробництва 1,2-ДХЕ і вінілхлориду є:

Газові викиди: а) абгази колони стадій прямого та оксіхлорування поз.М-202, С-103, які являють собою азот, що містить дихлоретан, етан, легкокиплячі і тяжкокиплячі хлорвуглеводні, окис та двоокис вуглецю, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

б) абгази від колони десорбції і відпарної колони поз.С-104; С-102 А, В, які являють собою азот, що містять дихлоретан і легкокиплячі речовини і поступають на стадію спалювання рис.8.5;

в) відхідні гази прямого хлорування етилену після реакторів поз.Р-201 А, В, що складаються із азоту з добавками дихлоретану, хлору, хлороводню і вуглеводнів (етилену і метану), які направляються на санітарну колону;

г) абгази колони обезводнення поз.С-301, що складаються з води, дихлоретану, азоту, легкокиплячих і важкокиплячих речовин, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

д) абгази продуктової колони поз.С-302, які складаються із дихлоретану і ЧХВ. Працюють періодично при виготовленні товарного ДХЕ, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

е) абгази колони виділення легкокиплячих поз.С-401, що складаються із легкокиплячих речовин: азоту, дихлоретану, бензолу, вінілхлориду, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

є) абгази вакуумної колони поз.403, що складаються з азоту і дихлоретану, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

ж) абгази ректифікаційної колони очистки дихлоретану поз.С-402, що складаються з азоту і дихлоретану, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

з) абгази санітарної колони поз.С-110, що складаються з азоту, які містять дихлоретан, кисень, водень, вуглеводні (етилен, етан, метан), хлороводень і хлор, що поступають на стадію спалювання рис.8.5;

и) абгази із промивної колони поз.С-Х03 А, В, які складаються з азоту, що містить вуглекислий газ, кисень, хлороводень, хлор і воду, що поступають на санітарну колону рис.8.5.

Рідкі відходи:

а) легкокипляча рідина із стадії 300 : 400, висококипляча із стадії 400 подається на стадію спалювання хлорорганічних відхоїв та синтезу абгазної кислоти, рис.8.5;

б) соляна кислота із стадії синтезу абгазної колони поз.С-800 подається на завод хлору і каустичної соди;

в) водний розчин із відділення очистки стічних вод поз.С-906, який містить солі і дихлоретан.

3.3.5. Методи та механізми утилізації хлорорганічних відходів

Хімічний склад хлорорганічних відходів виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ, визначений хроматографічним методом, показаний в таблиці 8.1. Σx – залишок висококиплячих ХОВ, що неможливо було розділити та ідентифікувати. ХОВ містять також незначну кількість хлористого водню, що викликає корозію обладнання. Кількість вологи в ХОВ не перевищує 200 ppm.

ХОВ є в значній мірі токсичними для людей та шкідливими для природи. Токсичність властива усьому класу хлорорганічних сполук. Приєднання атомів хлору до “вуглецевого скелету” збільшує розчинність хлорорганічних сполук в ліпідах, що суттєво підвищує їх токсичність на молярному рівні [20].

Як видно з таблиці 8.1, ХОВ з виробництва ТОВ “Карпатнафтохім”, так і інших хлорорганічних виробництв [24–27] містять компоненти, що відносяться до речовин 1-го та 2-го класу небезпеки.

Вплив, який чинять ХОВ на робітників виробництв ДХЕ і ВХ, викликає суттєву тривогу в США, оскільки дослідження американських вчених зареєструвало зростання ризику захворювання на рак у працівників виробництва ВХ, особливо ангіосаркоми [20].

Крім токсичності, для хлорорганічних відходів властива стійкість до розкладу. За рахунок приєднання атомів хлору до вуглеводневої основи формується «захисний екран», який надає молекулі стійкість до впливу хімічних, фізичних та біологічних факторів. Чим більша кількість атомів галогену приєдана до вуглеводневої основи, тим сильніше молекула захищена від перелічених вище факторів.

Із тої самої причини ХОВ мають тенденцію накопичуватися-акумуляуватись, якщо попадають в оточуюче середовище.

Хлоровані органічні речовини, що входять в склад ХОВ, достатньо стійкі до дії високої температури і вогню. Але при цьому їх практично неможливо спалювати без утворення суттєвих кількостей продуктів неповного згоряння.

Більшість хлорорганічних речовин, що входять до складу ХОВ, значно краще розчиняються в жирах, на відміну від води. Приєднання хлору до вуглеводневої основи, як правило, сприяє зростанню ліпофільності (тобто розчинності в жирах). Ці речовини, таким чином, знаходять широке застосування в якості органічних розчинників, препаратів для знежирення тощо.

Ця ж сама властивість зумовлює їх нагромадження в харчовому ланцюжку, де вони нагромаджуються в зростаючих концентраціях в жирових тканинах, материнському молоці, репродуктивних органах та мембранах нервових волокон, що містять високі концентрації ліпідів [20].

Отже, утилізація хлорорганічних відходів внаслідок їх токсичності і стійкості ускладнюється, а вартість знешкодження зростає. На вартість установок для знешкодження ХОВ також значним чином впливає те, що для таких установок необхідно застосовувати корозійно-стійкі матеріали. Тому витрати на утилізацію хлорорганічних відходів на виробництвах хлорорганічного синтезу є значно вищими, ніж для утилізації звичайних органічних відходів. Вартість установок для утилізації ХОВ на виробництвах хлорорганічного синтезу в залежності від кількості відходів, їх властивостей та способу знешкодження становить від 5 до 10 % витрат усього виробництва [26].

В світовій промисловій практиці для утилізації хлорорганічних відходів застосовуються такі методи: регенерація, окиснення, різні варіанти спалювання, хімічна і плазмохімічна переробка, відновлювальний піроліз, електрокрекінг, захоронення [26, 28–32].

Таблиця 3.1

№п\п	Найменування компонента ХОВ	Вміст компонента % мас.
1	Вінілхлорид(хлоретен)	0,0003-0,001
2	Аліл хлористий	0,0039-0,01
3	Транс-1,2-дихлоретилен	0,0009-0,001
4	Чотирьохлористий вуглець(терахлорметан)	0,0215-0,1
5	Бензол	0,01-0,1
6	Хлороформ(трихлорметан)	0,0134-0,1
7	1,1,2-трихлоретилен	0,019-0,1
8	1,2-ДХЕ	16,4-30,4
9	Перхлоретилен(терахлоретилен)	0,418-1,0
10	1,1,2-трихлоретан	36,61-22,61
11	1,1,2,2-тетрахлоретан	2,034-5,034
12	Етиленхлоргідрин (ЕХГ)	0,444-0,7
13	1,1-дихлоретан	0,16-0,2
14	∑х Неідентифіковані поліхлоровані вуглеводні	43,865-39,338

	Всього:	100
--	---------	-----

Хімічний склад ХОВ виробництва 2-ДХЕ і ВХ

Надзвичайно екологічним та перспективним є метод утилізації шляхом **регенерації** найбільш цінних компонентів ХОВ. Однак цей процес можна застосувати тільки для виділення з відпрацьованих сумішей легкокиплячих хлорорганічних розчинників (трихлоретилену, тетрахлоретилену і т. п.), які можуть застосовуватись для знежирення металів. Цей спосіб не підходить для утилізації ХОВ виробництва ДХЕ і ВХ внаслідок низького вмісту в них перелічених вище сполук.

3.3.6. Механізм спалювання хлорорганічних відходів

Найбільш широко як у СНД, так і в зарубіжній промисловості високорозвинутих країн застосовують різні варіанти **спалювання** хлорорганічних відходів. Незважаючи на те, що цей метод дуже старий, він продовжує вдосконалюватись, і про це періодично виходять нові публікації та патенти [38].

Термічні (вогневі) способи знешкодження ХОВ, за допомогою яких вони окиснюються до H_2O , CO_2 , та HCl , розподіляються таким чином:

- Сумісне спалювання з пальним у діючих промислових установках
- Спалювання в хімічних, металургійних, клінкерних печах [33].
- Термічне спалювання з внесенням лужних добавок для зв'язування кислих продуктів горіння [34];
- Спалювання в спеціальних вихрових, камерних, циклонних печах [36];
- Спалювання в псевдозрідженому (псевдокиплячому) шарі інертного теплоносія або твердого палива [37-42];
- Спалювання в присутності гомогенних чи гетерогенних каталізаторів.

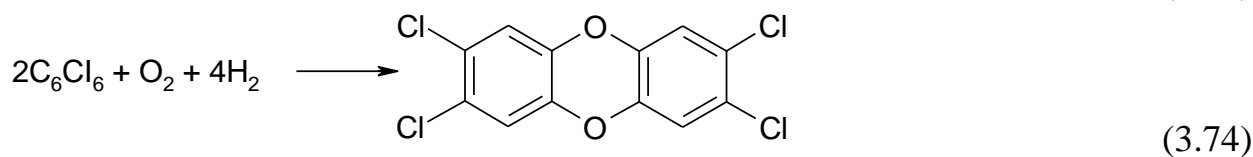
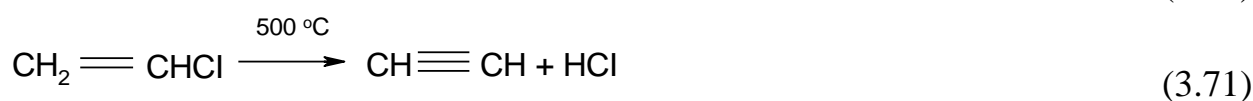
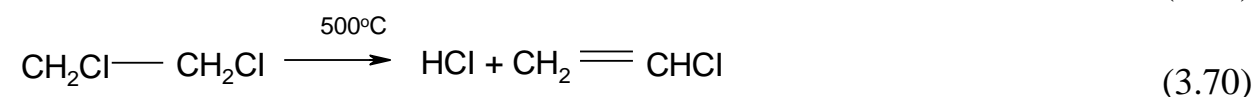
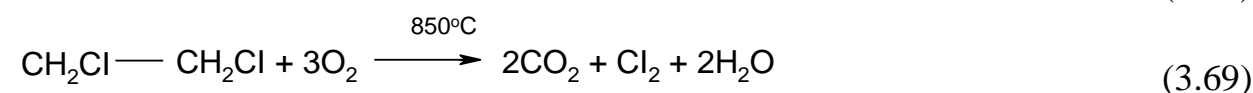
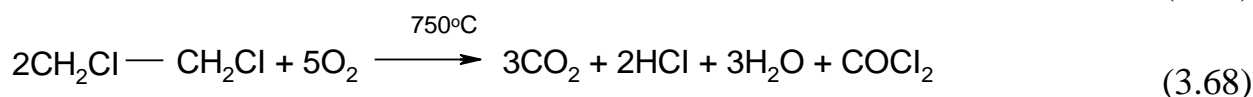
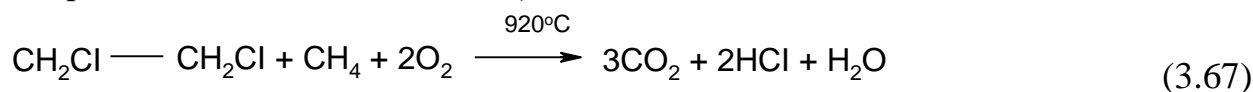
Розглянемо, наприклад, механізм реакцій, що відбуваються при спалюванні перхлоретилену, що міститься в ХОВ:



Термодинамічний аналіз показує, що для реакції (8.7), за якої знешкоджується агресивний хлор, $\Delta H^0_{298} = 57,5$ кДж/моль, і для повного проходження реакції вправо необхідна температура вище $+1000$ °С.

Реальні процеси некаталітичного спалювання для багатьох видів відходів потребують температури в інтервалі $+1000$ – 1600 °С. Наводяться дані про те, що в присутності 2 % мас води і надлишку кисню не утворюється вільного хлору і сажі. Відмічено також, що для меншої втрати енергії відходи необхідно спалювати в спеціальному пальнику при 1400 – 2000 °С з використанням палива, наприклад метану. [43-46].

При згорянні ХОВ, наприкладі 1,2-дихлоретану, крім реакції повного згорання (3.67), проходить значна кількість побічних процесів (8.9)-(8.15), внаслідок яких утворюються вільний хлор, фосген на поліхлоровані діоксини, наприклад дибензо-*n*-діоксини (3.74):



*тетрахлодибензо-*n*-діоксин*

Висока токсичність діоксинів добре відома.

При нормальному режимі роботи системи спалювання (схеми на рис. 8.6, 8.7) окиснюються всі рідкі і газоподібні хлорорганічні відходи, що утворюються на установці виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ. Більша частина тепла спалювання утилізується з отриманням грючої пари. Хлористий водень, що утворюється при спалюванні, абсорбується з утворенням соляної кислоти. Кислота очищається за допомогою фільтра та іонообмінника і десорбується. Утворений при цьому газ HCl планувалось повертати на стадію оксихлорування, але це не досягається, оскільки він забруднений хлорорганічними відходами-ХОВ. Можлива також робота стадії без системи десорбції з відкачкою технічної соляної кислоти споживачам.

Рідкі залишки із стадії ректифікації ДХЕ поступають у збірник важкокиплячих залишків поз.1, рис.3.6. Із збірника насосом через фільтри поступають на спалювання до печі поз.2, рис.3.6. В лінію залишків, безпосередньо перед пальником, через регулятор витрати подаються легкокиплячі залишки з різних стадій (в основному із стадії оксихлорування). Крім рідких залишків, безпосередньо в камеру спалювання направляються газоподібні залишки із колекторів вологих абгазів (GWW) і сухих абгазів (GWD). В камері спалювання поз.2 спалюються всі рідкі залишки і абгази з додаванням повітря і технологічної води, а також, якщо необхідно, водню при тиску близько 0,03 МПа (0,3 бар) і температурі 1250°C. При спалюванні утворюються HCl , CO_2 , H_2O і сліди хлору, можливе утворення низки інших небажаних продуктів (в тому числі діоксинів).

В якості паливного газу використовують метан. Для зменшення утворення вільного хлору під час спалювання рідких залишків у піч подається водень. Максимальна витрата водню складає 107 м³/год.

Для продувки штуцерів подачі рідких залишків ХОВ і технологічної води після перекриття подачі (при блокуванні чи зупинці печі) використовується азот, який подається автоматично по клапанах після зупинки.

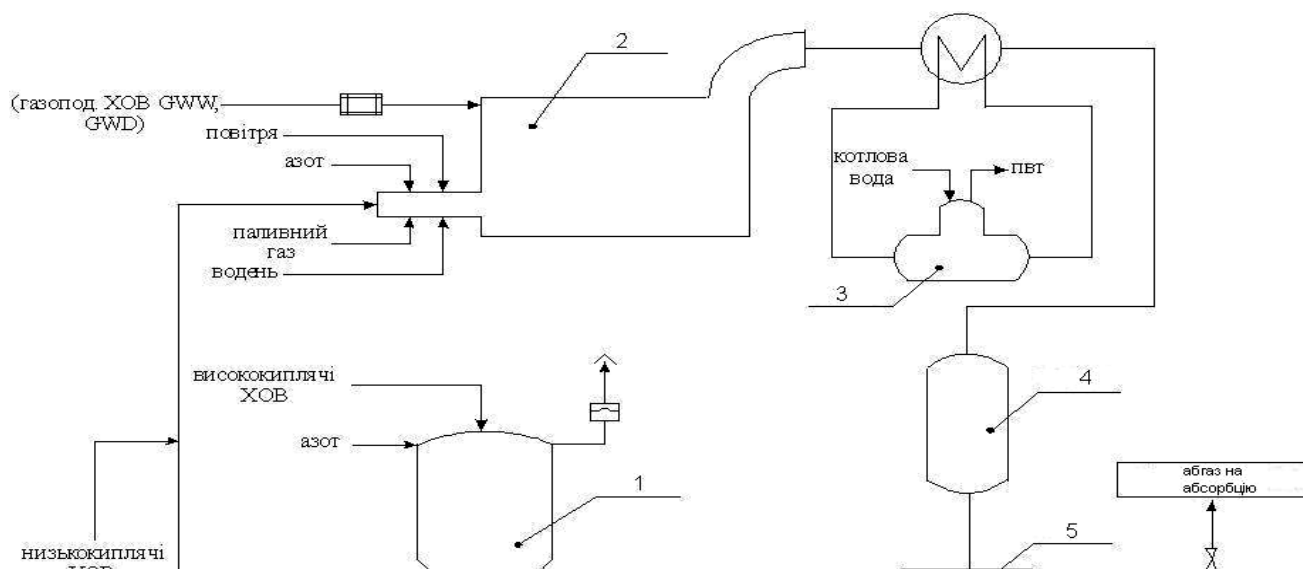


Рис.3.6. Схема стадії спалення хлорорганічних відходів виробництва 1,2-ДХЕ і ВХ. 1 – збірник важкокиплячих залишків; 2 – камера спалювання; 3 – паровий генератор; 4 – гартувальна колона; 5 – збірник; 6 – фільтр і рН-метр; 7 – водяний холодильник.

Димові гази із печі спалювання поступають у парогенератор поз.3. В парогенераторі температура димових газів знижується приблизно від 1250 °С до 320–250 °С. Тепло газів спалювання передається в міжтрубному просторі парогенератора котловій воді. Утворена при цьому пара збирається у паровому барабані поз.3 і з тиском до 1,2 МПа (12 бар) виводиться у колектор пари високого тиску.

Гази спалювання із парогенератора поступають у гартувальну колону поз.4, де зрошуються соляною кислотою і проходить процес гартування.. В залежності від складу спалюваних залишків температура димових газів різна. Для охолодження циркулюючої кислоти служить водяний холодильник поз.7 рис.3.6. На лінії виводу охолоджуючої води встановлено аналізатор рН із сигналізацією при зниженні рН до 7. Кислота із куба гартувальної колони 4 самозливом виводиться у збірник поз.5.

Димові гази із нижньої частини гартувальної колони поз.4 через холодильник поз.7 поступають у кубову частину колони абсорбції, схема вузла абсорбції і промивки димових газів показана на рис 8.7.

Абсорбер поз.8 (рис.3.7) – вертикальний апарат колонного типу, всередині прогумований, складається, згідно із своїм технологічним призначенням, із двох частин. Нижня частина (12 ковпачкових тарілок) є абсорбційною частиною, а у верхній частині (8 тунельних тарілок) вимивається залишковий HCl із димових газів. В залежності від способу роботи можуть бути різні температури і концентрації.

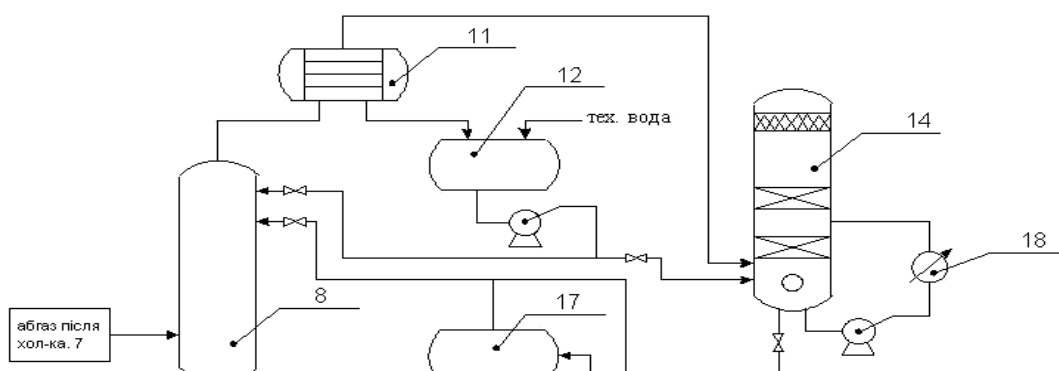


Рис.3.7. Схема вузла абсорбції та промивки димових газів після спалення ХОВ: 8 – колона абсорбції, 9, 16, 10, 13 – трубчаті холодильники або нагрівачі кислоти, 11 – парціальний конденсатор, 12 – збірник конденсату, 14 – колона промивки абгазів, 15а.б. – іонообмінники очистки кислоти, 17 – збірник кислоти, 18 – водний холодильник.

Є два режими роботи системи абсорбції – десорбції:

- а) спалювання залишків із отриманням HCl-газу – нормальний режим (великий контур циркуляції);
- б) при простої оксіхлорування і відсутності споживання HCl-газу (малий контур циркуляції) – режим отримання соляної кислоти.

В якості абсорбційної рідини служить азеотропна соляна кислота із куба десорбера. Кислота за допомогою насосів через каскадні регулятори подається на 12-ту тарілку колони абсорбції поз.8 (рис 8.7). Подача кислоти із збірника десорбера через протиточний теплообмінник поз.13, підігрівач поз.10 у колону абсорбції здійснюється за рахунок перепаду тиску. Температура кислоти регулятором може за допомогою теплообмінника поз.10 приводитись у відповідність з вимогами ентальпії. Циркулюючий потік – абсорбер-десорбер повинен встановитись таким, щоб в кубі десорбера, по можливості, утворювалась концентрована соляна кислота без збільшення вмісту HCl у абгазі.

Димові гази, насичені водяними парами з 20-ї тарілки, охолоджуються у парціальному конденсаторі поз. 11, рис 3.7 до 40 °С. Конденсат збирається у збірнику поз.12. Частина конденсату подається насосом у вигляді флегми на колону абсорбції поз.8. Частина води від насоса може виводитись до

промивної колони поз.14. Якщо кількість флегми встановлюється недостатньою, в колону промивки може попасти HCl з димовими газами. Причиною проскоку HCl може бути недостатня кількість абсорбційної рідини, тобто концентрація кислоти на виході з куба колони абсорбції зависока. По колоні абсорбції ведеться постійний контроль температурного режиму за допомогою приладів (3-я і 15-та тарілки відповідно).

Потік кислоти із куба абсорбера від насоса проходить через водяний холодильник поз.13. Далі кислота проходить послідовно через фільтри для видалення сажі і домішок, що можуть бути в кислоті. При простій стадії оксіхлорування (або, у нашому випадку, неможливості використання HCl-газу) і десорбції, потрібна утилізація HCl у вигляді кислоти. В такому випадку злив із куба абсорбера служить абсорбційною рідиною для ковпачкових тарілок. При необхідності можна через холодильник поз.13, фільтри і іонообмінники 15A/B організувати циркуляцію від насоса назад на 12-ту тарілку колони абсорбції поз.8.

Іонообмінники 15A/B призначені для видалення заліза, що міститься у циркуляційній кислоті. Проходження через іонообмінники здійснюється зверху вниз, зворотна промивка ведеться знизу вверх технологічною водою. Іонообмінники обладнані системою трубопроводів із клапанами – приладами перепаду тиску. Якщо десорбція не працює, то кислота після іонообмінника повертається на абсорбер. Потік кислоти після іонообмінників проходить через міжтрубний простір протитечійного теплообмінника поз.9, де підігрівається кислотою із куба десорбера і через регулятор витрати подається на насадку колони десорбції.

Димовий газ із абсорбера після парціального конденсатора поступає у промивну колону поз.14. Колона промивки являє собою сталевий гумований апарат, котрий має всередині два шари насадки. Над нижньою насадкою вводиться промивний розчин, що поступає від циркуляційного насоса через водяний холодильник поз.18. На всмоктування насоса подається розчин NaOH. Колона промивки видаляє залишковий HCl і Cl₂, які можуть проскочити із стадії абсорбції. Вільний хлор шляхом взаємодії з розчином NaOH перетворюється у хлорид і гіпохлорид натрію. Це хімічне перетворення відбувається у нижній частині колони.

Стічна вода із куба колони самозливом поступає на стадію очистки стічних вод. У верхню частину колони по витратоміру подається технологічна вода з метою вимивання частинок NaOH, якщо вони проникли в абгази, а також для кінцевої і тонкої очистки абгазу

Найважливішим параметром печі спалювання ХОВ є час контакту в зоні підвищеної температури. У звичайних камерних, вихрових та інших печах час контакту в гарячій зоні становить 0,8–2,0 с, печі потребують вузлів охолодження продуктів згоряння (“закалка”) та нейтралізації кислих продуктів спалення.

Спалювання в печах ХОВ потребує великих витрат на паливо для створення температури 1000–1600 °С, а товарним продуктом такого процесу може бути тільки абгазна (неочищена) соляна кислота у разі високого вмісту хлору у відходах.

Знешкодження хлорорганічних відходів вогнем включає в себе ще одне важливе завдання: очистку абгазів від фосгену і хлористого водню перед їх викидом в атмосферу. Для цього розроблений спосіб каталітичної гідратації фосгену в присутності вапнякової суспензії [47].

Внесення лужних агентів – водних розчинів чи суспензій – для зв’язування агресивних газів призводить до локальних зон зниження температури, появи в димових газах хлоратів, підвищеної корозії обладнання.

Спосіб спалювання ХОВ при низьких температурах і великих тисках характеризується низькою продуктивністю [33].

В дослідженні авторів [48] доповідається про можливість мінімізації об’ємів відходів, що утворюються на установках по спаленню – таких, як золи, шлаки, пил, стічні води. Для цього, згідно технології TAZAS, в зону горіння вводиться кисень в значних концентраціях при температурі 1300–1400 °С. При цьому руйнуються практично всі органічні речовини і відділяються важкі метали.

В науковій літературі не існує єдиної думки щодо екологічної безпеки спалювання хлорорганічних відходів. Практично в усіх варіантах спалювання ХОВ необхідна подальша очистка димових газів від слідів фосгену та хлору. Але найбільшу небезпеку становлять хлорзаміщені дибензо-пара-діоксини та дибензофурани, що утворюються при неповному (особливо низькотемпературному) згорянні ХОВ [12, 49]. Діоксини є надзвичайно небезпечними токсикантами. Будова, токсикологія діоксинів та сучасний стан досліджень механізмів їх утворення, розробки технологій, спрямованих на зниження викидів діоксинів, добре висвітлено в огляді [51].

Деякі автори вважають, що при певних умовах можна добитись повноти згоряння ХОВ з утворенням тільки оксидів вуглецю та хлористого водню, отже, процес спалювання ХОВ може бути цілком екологічно безпечним [1, 32]. Автори публікацій [33, 37] посилаються на нормативи Європейського Союзу, а саме на “правило 2-х секунд”. Згідно нього, для гарантованого

знищення діоксинів при спалюванні геометрія гарячої зони печі повинна забезпечити перебування газів в зоні з температурою не менше 850 °С на протязі не менше 2-х секунд при концентрації кисню більше 6 %.

Для дотримання цих нормативів на ВАТ “КНДІ”СИНТЕКО” розробили спосіб спалення хлорорганічних відходів в клінкерній печі діаметром 2,5 м та довжиною 75 м (!). Спалення проводиться при температурах 1100–1500 °С. За таких умов досягається відсутність фосгену та хлорорганічних сполук в димових газах [33].

Технологія високотемпературного спалювання, розроблена НДІ “Кристалл”, реалізує виконання умов “правила 2-х секунд” в технології спалювання відходів в шлаковому вспіненому розплаві при подачі кисню в газоліфтному режимі. При цьому відходи, попадаючи на шар вспіненого розплаву шлаку(при співвідношенні 1:100), повністю газифікуються і спалюються при температурі 1500–1600 °С на протязі 10 сек.

Однак в літературі обґрунтовується також протилежна точка зору. На думку авторитетного еколога Л.А.Федорова [52, 53], діоксини практично неможливо знищити спалюванням, оскільки при поступовому охолодженні газової суміші на виході з печі вони здатні до відновлення. Щоб відновлення діоксинів не відбувалось, закалка (тобто охолодження газової суміші) повинна складати десятки долі секунди, чого практично неможливо досягти на практиці.

Дослідження [54] установки спалювання хлорорганічних відходів на ЗАТ “Каустик” м. Стерлітамак, Росія, показало, що викиди дибензо-пара-хлордіоксинів і дибензофуранів з твердими відходами складає 93–99 % від загальної емісії установки. Захоронення цих відходів створює вторинні джерела забруднення діоксинами.

На установці по спалюванню хлорорганічних відходів в Треді (Франція) димові гази проходять перед викидом у атмосферу 6 стадій очистки: електрофільтр, 4 промивні башти (вапнякове молоко, вода, луг) і мокрий електрофільтр. Повідомляється, що ця установка, вартість якої складає 150 млн. франків, розрахована на спалювання 40 тис. т/рік хлоровмісних відходів, є надзвичайно дорогою як за капіталовкладенням, так і в експлуатації, не приносить доходу [55].

Підсумовуючи недоліки способу спалювання хлорорганічних відходів, можна сказати наступне:

- Метод спалювання є економічно недоцільним, оскільки при цьому втрачається вуглеводнева сировина, органічний хлор, а також паливо.

- Хлористий водень, що утворюється при цьому, забруднений ХОВ і не може бути використаним в процесі оксіхлорування, а збут на технічну соляну кислоту, забруднену ХОВ, в теперішній час обмежений.
- З аналізу публікацій про дані питання можна зробити висновок, що спалення ХОВ достатньо ризиковане в екологічному відношенні.

3.3.7. Інші механізми знешкодження хлорорганічних відходів

Метод окиснення хлорорганічних відходів [31, 32, 56, 57] здійснюється з застосуванням каталізаторів, що понижують температуру процесу. Каталізаторами процесу служать сполуки, що містять 3-х та 6-и-валентний хром, а також хроміт кобальту із структурою шпінелі [58]. Можливе проведення процесу в псевдокиплячому шарі каталізатора з використанням в якості окисника повітря або кисню [59]. Кінцевими продуктами окиснення хлорорганічних відходів є не тільки хлористий водень та діоксид вуглецю, але і трихлоретилен, перхлоретилен та поліхлоровані етани, вміст яких в утвореному газі складає до 60 %. Каталітичне окиснення хлорорганічних відходів можна застосовувати тільки для газоподібних або летких відходів, які суттєво розводяться повітрям для запобігання термічної дезактивації каталізаторів.

Пропонується також [60] окиснювати ХОВ, попередньо адсорбовані піском під дією перекису водню в присутності солей заліза. При даних умовах ефективно розкладаються навіть такі стійкі ароматичні сполуки, як пентахлорфенол, при чому органічно зв'язаний хлор виділяється у вигляді хлорид-іону.

Процеси окиснення в результаті призводять до утворення сумішей хлору і хлористого водню, розділення та концентрування яких економічно недоцільно, а нейтралізація вимагає значних кількостей лужних реагентів.

Один з найстаріших методів хімічної переробки хлорорганічних відходів оснований на їх **вичерпному хлоруванні** при підвищених тисках (і температурах) [24, 29, 32]. При вичерпному хлоруванні хлорорганічних відходів одержується суміш перхлорвуглеводнів, головним чином чотирихлористого вуглецю і перхлоретилену [61, 62, 63]. Процес проводять при 500–700 °С в спеціальних циліндричних реакторах і тиску від 200 до 320 атмосфер. В інших патентах процес проводиться з використанням киплячого шару активованого вугілля, перліту, оксиду алюмінію, кремнезему, карбідів металів.

Застосування киплячого шару активованого вугілля [61] Al_2O_3 , SiO_2 , карбідів металів [64], мікросілікагелю [65] дозволяє знизити температуру

процесу в межах 240–250 °С, 250–500 °С, 200–700 °С. В патенті [66] використовують в якості каталізаторів хлориди металів. Конструкції реакторів передбачають погашення горіння компонентів реакції.

Для **хлоролізу** можна використовувати тільки однорідні за хімічним складом малов'язкі відходи, що не містять смоли, тверді включення та домішки, що отруюють процес. Вміст хлору в ХОВ повинен бути більше 45 %.

Вичерпне хлорування можливо застосовувати тільки для хлорорганічних відходів, що поступають з великотоннажних виробництв ВХ [24]. Однак ХОВ, що утворюються на ТОВ “Карпатнафтохім”, не задовільняють таким вимогам. Російські великотоннажні виробництва ВХ, наприклад установка в Саянську, також не можуть застосовувати цей метод утилізації для своїх хлорорганічних відходів, оскільки останні збагачені вищими хлорорганічними похідними, а також поліхлорованими бензолами.

На сьогоднішній день значення процесу хлоролізу сильно понизилось. Це пояснюється тим, що основний продукт вичерпного хлорування – чотирихлористий вуглець (ЧХВ) – в основному використовувався для виробництва фторхлорвуглеводнів (фреонів). Згідно Монреальського протоколу про охорону озонового шару Землі, виробництво фреонів скорочено. Отже, ЧХВ став продуктом обмеженого попиту.

Інша група хімічних процесів, що пропонується для утилізації хлорорганічних відходів – **гідрування** [67–72]. Напрямок процесів при гідруванні залежить від умов його проведення, складу ХОВ, природи каталізатора. Основним із процесів гідрування хлорорганічних відходів є добування паливного газу.

НДІ “Синтез” пропонує технологію переробки ХОВ виробництва ВХ методом **газофазного каталітичного гідрування** [5].

Процес здійснюється в присутності паладієвих каталізаторів на носії при температурі 200–300 °С або каталізаторах на основі оксидів нікелю при температурі 350 °С. При проведенні процесу всі основні компоненти хлорорганічних відходів перетворюються, в основному, в легкі вуглеводні, що не містять хлору.

Дослідження процесу гідрування ХОВ на протічній установці ідеального витіснення показали, що паладієві каталізатори, що володіють високою активністю, забезпечують протікання реакцій гідродехлорування дихлоретану та трихлоретану з переважним одержанням етану (50–57 % мол.) В присутності нікель-хромового каталізатора селективність утворення етилену досягає 90–95 %. Нікель-хромовий каталізатор стабільно працює не менше 200 годин, та здатний до регенерації.

Гідрування хлорованих вуглеводнів фракції C_2 протікає практично з повною конверсією всіх компонентів відходів і призводить до утворення етилену і етану (вихід більше 90 %). В оптимальних умовах можливо досягти селективності процесу за етиленом до 90 %.

Реакційна суміш, що містить в основному етилен, етан, хлористий водень і водень, подається в реактор окислювального хлорування етилену. Спосіб, таким чином, дозволяє утилізувати ХОВ та зменшити розхід сировини на виробництво вінілхлориду.

При переробці 1 т освітлених хлорорганічних відходів можна одержати до 200 кг етилену. Розхід водню складає 700–800 н. м³/год.

Технологія та обладнання процесу гідрування достатньо прості. Відходи, що подаються в процес, освітлюються і випаровуються з використанням теплообмінника «труба в трубі». Потім ХОВ змішуються з воднем і подаються в реактор гідрування, а вторинні відходи спалюються.

Процес гідрування здійснюється в кожухотрубному реакторі з системою теплообміну. Пуск реактора і теплообмін проводиться за допомогою високо-температурного органічного носія (оптимальний варіант) або води і пари високого тиску.

Безумовною перевагою процесів гідрування хлорорганічних відходів є збереження вуглеводневої, найбільш цінної, компоненти відходів. Але автори рекомендують даний спосіб для переробки ХОВ, що одержані при роботі стадії піролізу ДХЕ при пониженому тиску, коли в відходах відсутні хлоровані похідні ароматичних вуглеводнів. На практиці ж хлоровані арени практично завжди містяться в ХОВ.

Реакційні гази пропонується без додаткової обробки подавати на **стадію оксіхлорування**, але можливість цього викликає великі сумніви. Вартість створення вузла гідрування хлорорганічних відходів оцінюється авторами розробки в мільйон доларів США, тобто достатньо висока.

Розроблені наукові основи [72] безкисневого методу переробки ХОВ, оснований на відновленні хлорорганічних відходів газоподібним аміаком. Процес проходить при 500–600 °С. Перевагами запропонованого процесу є більш низькі капітальні та експлуатаційні витрати, ніж при гідруванні, та можливість переробки широкого спектру хлорорганічних сполук (бойові отруюючі речовини, отрутохімікати).

Але щодо хлорорганічних відходів виробництва ДХЕ і ВХ даному способу властиві ті самі недоліки, що і гідруванню.

Останнім часом увага приділяється дослідженню **піролізу** хлорорганічних відходів. Цей процес дозволяє одержувати з ХОВ безводний хлористий водень, хлорорганічні та деякі інші продукти [73–77].

Деякі з хлорорганічних сполук – компонентів ХОВ – термодинамічно нестабільні і при їх піролізі виділяється енергія, тобто має місце екзотермічний ефект. Цей ефект відомий і застосовується на практиці, при цьому процес проходить автотермічно [74, 77], що сприяє ініціюванню піролізу, який починається при 400–600 °С.

Плазмохімічний спосіб переробки хлорорганічних відходів [24, 26, 31, 32, 78] оснований на піролізі або окисленні відходів у високотемпературному струмені плазмоутворюючого газу – водню, інертного газу або повітря. При цьому в середовищі водню або інертного газу утворюються хлорорганічні речовини, які можна виділити з продуктів піролізу з метою їх утилізації. Саме з цим процесом Міністерство хімічної промисловості колишнього СРСР пов'язувало свої надії, заявляючи, що проблеми утилізації хлорорганічних відходів в нашій країні не існує.

Недоліками плазмохімічного методу переробки ХОВ у водні і інертних газах є дороговизна, висока енергоємність, багатостадійність процесу, складність фракціонування продуктів піролізу, нестабільна робота плазмотронів та плазмохімічних реакторів.

Плазмохімічний спосіб перспективний для великотоннажних хлорорганічних виробництв з відходами постійного хімічного складу. Зміни в складі відходів негативно впливають на роботу плазмохімічного реактора і якість утворених продуктів [26].

Окремою групою серед перелічених методів утилізації хлорорганічних відходів є знешкодження і знищення їх **біологічною деградацією**. Запатентований також спосіб очистки і схема процесу, щодо забезпечення видалення із зольних залишків продуктів спалювання хлорорганічних відходів. Процес [79] забезпечує видалення з вихідного матеріалу поліхлорованих дибензопарадіоксинів, хлорованих дибензофуранів та планарних дифенілів.

Процес очистки пропонується здійснювати при переміщенні вихідного матеріалу через реактор, що містить біологічні середовища, які забезпечують видалення вказаних хімічних сполук. Процес очистки триває декілька днів, а повна очистка досягається через 30 днів.

Запропонований ще спосіб [80] біологічного розкладу поліхлорованих ароматичних сполук в ґрунті клітинними слизовими грибами, з яких в живильному середовищі одержуються бактерії.

Пропонується очищати вентиляційне повітря за допомогою заселених мікроорганізмами біофільтрів, що здатні перетворювати шкідливі речовини (хлоровані, у тому числі і ароматичні вуглеводні) в вуглекислий газ, воду та солі [81]. Дослідженням виявлено, що швидкість руйнування шкідливих речовин в подібних фільтрах може досягати 30–40 г/м·год, а ступінь розкладу перевищує 90 %. Біологічні методи здатні ефективно очищати повітря, стічні води та ґрунти від забруднення ХОВ в невеликих кількостях. Однак вони не здатні вирішити проблему утилізації десятків тисяч тонн концентрованих хлорорганічних відходів і, головне, цінні складові ХОВ при такій очистці втрачаються.

В умовах стрімкого зростання кількості відходів хлорорганічного синтезу і відсутності недешевого обладнання для їх утилізації хлорорганічні відходи подекуди захороняють у підземні горизонти [82–83].

У випадку твердих, нерозчинних у воді відходів це допустимо в звичайних екранованих камерах. Але захоронення рідких відходів повинно здійснюватись в спеціально обладнаних камерах з неперервним контролем їхнього стану. Створення таких полігонів в умовах звичайних ґрунтів є технічно складним завданням і обходиться значно дорожче від спалювання.

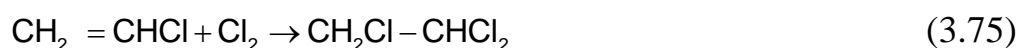
3.3.8. Механізм хлорування хлорорганічних відходів

На Україні експлуатувався процес фірми “Спейшем” виробництва перхлоретилену (ПХЕ) і чотирихлористого вуглецю (ЧХВ) методом високотемпературного хлорування вуглецевої сировини при температурі 565–585°C, в якому в якості вуглецевої сировини можуть бути використані рідкі хлорвуглеводні. Це виробництво на сьогоднішній день зупинено через причину нерентабельності. З метою перевірки можливості утилізації основної частини ХОВ виробництва вінілхлориду шляхом їх вичерпного хлорування на цій установці авторами була проведена дана робота [84].

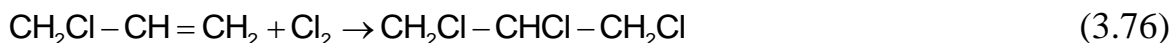
Наявність ненасичених вуглеводнів заважає використанню ХОВ в якості вуглеводневої сировини у виробництві чотирихлористого вуглецю і перхлоретилену. Шляхом хлорування ненасичених сполук можна перевести їх у насичені сполуки [84].

Хімізм хлорування ненасичених вуглеводнів такий:

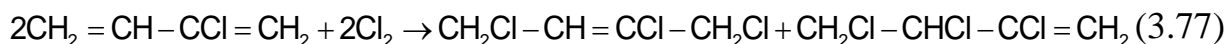
Вінілхлорид (ВХ): реакція хлорування йде з утворенням 1,1,2-трихлоретану:



Хлористий аліл хлорується з утворенням 1,2,3-трихлорпропану:



Хлоропрен хлорується до 1,2,4-трихлор-2-бутену і 2,3,4-трихлор-1-бутену:



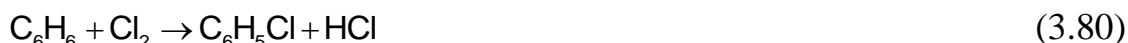
Транс-1,2-дихлоретилен: хлорування йде з утворенням 1,1,2,2-тетрахлоретану:



1,2-дихлоретан реагує з хлором з утворенням 1,1,2-трихлоретану:



Бензол з хлором вступає в реакції заміщення з утворенням хлорбензолу:



Можлива також реакція приєднання хлору з утворенням гексахлорбензолу:



3.3.9. Механізм лужного дегідрохлорування хлорорганічних відходів

Відомий спосіб [114] одержання вініліденхлориду водно-лужним дегідрохлоруванням 1,1,2-трихлоретану в присутності каталізатора та спиртової добавки відрізняється тим, що водно-лужному дегідрохлоруванню при температурі 15–200 °С в присутності каталізатора диетилаліл-γ-хлорпропеніламоній-хлориду або ди-β-оксіетилаліл-γ-хлорпропеніламоній-хлориду і спиртової добавки ROH, де R – аліл C₂–C₄, ClCH=CH–CH₂OH, при мольному співвідношенні каталізатора до спиртової добавки 1 : 1–3, піддають 1,1,2-трихлоретан (за реакціями 8.24, 8.25) в суміші освітлених хлорорганічних відходів виробництва перхлорвінілу з подальшим виділенням вініліденхлориду, трихлоретилену та 1,1,1,2-тетрахлоретану з органічної фази.

Недоліком цього способу є по-перше те, що для нього потрібно використовувати тільки освітлені відходи виробництва перхлорвінілу. По-друге, складність процесу обумовлюється використанням складного каталізатора міжфазного переносу та спеціальної спиртової добавки, в якості якої використовуються насичені і ненасичені спирти з вмістом вуглецю C₂–C₄, які після синтезу потрібно видаляти з реакційної маси.

Близьким до описаного способу є спосіб одержання вініліденхлориду водно-лужним дегідрохлоруванням трихлоретану [115] дією водного NaOH в

присутності каталізатора Водно-лужному дегідрохлоруванню піддають трихлоретан, що міститься в освітлених відходах виробництва вінілхлориду, добутого газофазним дегідрохлоруванням дихлоретану, без виділення його з суміші відходів, що містять:

- 1,1,2-трихлоретану – 50–70 %;
- 1,2-дихлоретану – 10–15 %;
- перхлоретилену – 15–20 %;
- тетрахлоретану – 2–3 %;

При температурі 15–20 °С в присутності каталізатора диетилаліл- γ -хлорпропеніламонійхлориду ($(C_2H_5)_2 - CH_2 - CH = CH_2$; $- CH_2 - CH = CHCl - N^+/Cl^-$) або ди- β -оксіетилаліл- γ -хлорпропеніламоній хлориду ($(HOCH_2)_2 - CH_2 - CH = CH_2$; $- CH_2 - CH = CHCl - N^+/Cl^-$) з добавкою до нього спирту формули ROH , де R – алкіл C_2-C_4 , $HOCH_2 - CH = CHCl$, при мольному співвідношенні спирту до каталізатора 1 – 3 : 1, з подальшим видаленням випавшого в осад $NaCl$ і органічної фази, розділенням її на індивідуальні продукти, вініліденхлорид, дихлоретан і перхлоретилен.

Складність процесу обумовлена використанням спеціального каталізатора міжфазного переносу в кількості 0,8 % – 1 % до трихлоретану.

Додаткове використання хлорпропенілового спирту в кількості від 1–3 вагових частин у відношенні до 1 вагової частини каталізатора, який потім необхідно відділяти від реакційної маси.

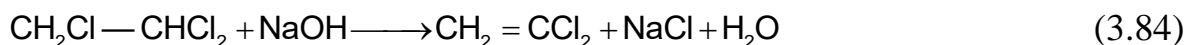
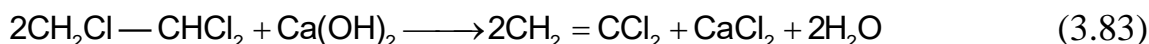
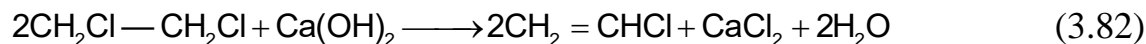
Відносно велика кількість використовуваного $NaOH$, необхідна кількість якого становить 1,3–1,5 моль на 1 моль трихлоретану, тобто 30 % $NaOH$ від маси реакційної суміші, при цьому вихід вініліденхлориду не перевищує 92–97 %, а конверсія трихлоретану – 98–99 %.

В основу запропонованого авторами книги методу утилізації ХОВ [78] поставлене завдання спрощення та інтенсифікації технологічного процесу лужного дегідрохлорування хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду зі збільшенням кількості виділених з продуктів реакції вінілхлориду і вініліденхлориду і інших ненасичених мономерів та використання для цього процесу суміші лужних компонентів $NaOH$: $Ca(OH)_2$ в співвідношенні 1 : 2 і кількості, що не перевищує 20–30 % від реакційної маси хлорорганічних відходів, при температурі 50–75 °С на протязі 1–2 годин при інтенсивному перемішуванні $n = 150-300$ об/хв.

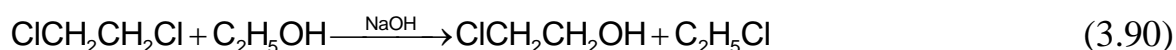
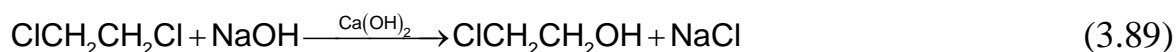
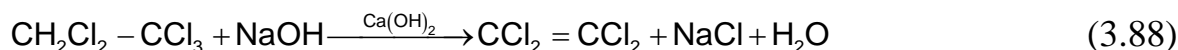
Використання для гомогенізації та інтенсифікації процесу, замість спиртової добавки, високооберткових пропелерних мішалок, які гомогенізують гетерофазну систему рідких хлорорганічних відходів, водного розчину $NaOH$ та свіжоприготовлену суспензію $Ca(OH)_2$ в одну гетерофазну систему, що

приводить до прискорення процесу лужного дегідрохлорування, та збільшення виходу ненасичених мономерів, в тому числі вінілхлориду та вініліденхлориду, а також збільшення конверсії дихлоретану і трихлоретану.

Під час процесу відбуваються наступні основні реакції утворення вінілхлориду і вініліденхлориду :



Крім цього, відбувається утворення побічних продуктів ацетилену, 1,1-дихлоретану, тетрахлор(перхлор)етилену і етиленхлоргідрину:



Можливе також протікання реакцій обміну з утворенням 1,1-дихлоретану і трихлоретану: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{ClCH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{Cl} \Leftrightarrow \text{ClCH}_2\text{CHCl}_2 + \text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_3$ (3.91).

3.3.10. Механізм сополімеризації хлорорганічних відходів

Промислова установка для лужного дегідрохлорування хлорорганічних відходів у випадку, якщо кінцевими продуктами виробництва були б ВХ і вініліденхлорид, включала б в себе громіздкі стадії з ректифікації та розділенню ВХ і ВДХ, холодильні установки для зрідження одержаних продуктів, газгольдери для зберігання зріджених ВХ і ВДХ, зливно-наливні естакади для транспортування цих продуктів залізничним або автомобільним транспортом.

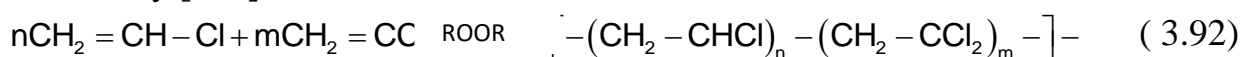
Перечислені фактори здорожують вартість установки для утилізації відходів на 25–30 %. Крім того, зважаючи на надзвичайну пожежо-вибухонебезпечність продукції, на такому виробництві повинен діяти постійний складний комплекс заходів техніки безпеки.

Тому авторами було запропоновано новий спосіб [79] проведення полімеризації одержаних вінілхлориду і вініліденхлориду одразу після стадії лужного дегідрохлорування хлорорганічних відходів, без вузла їх розділення

та довготривалого зберігання, що здешевлює капітальні витрати на установку та підвищує промислову безпеку усього виробництва.

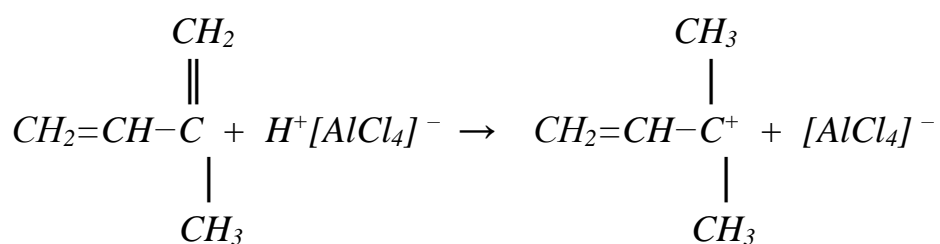
На цій стадії ми пропонуємо проводити співполімеризацію вінілхлориду і вініліденхлориду, що утворилися, та частини ХОВ з ненасиченою фракцією C_5-C_9 . Ця фракція є побічним продуктом, що утворюється при піролізі дизельного палива, на виробництві олефінів. Вона утворюється у вигляді дистилату при розділенні пірогазу при його охолодженні та компримуванні. Фракція C_5-C_9 містить значні кількості цінних дієнових мономерів: ізопрену до 20–25 %, циклопентадієну 20–25%, інших пентадієнів 10–14 %. Попередньо проводиться лужне дегідрохлорування ХОВ, де в першу чергу реагує 1,1,2-трихлоретан (ТХЕ) потім ДХЕ. Потім в середовищі цих же самих ХОВ, збіднених на ТХЕ і збагачених на вініліденхлорид і ВХ, проводиться співполімеризація з фракцією C_5-C_9 [85–87]. Хімічні процеси утворення полімерних сполук, що відбуваються при сополімеризації хлорорганічних відходів (ХОВ) та ненасиченої фракції C_5-C_9 (30% ізопрена), можна описати такими реакціями [85]:

1. Утворення сополімерів ВХ і ВДХ в складі ХОВ по вільнорадикальному механізму [116]:

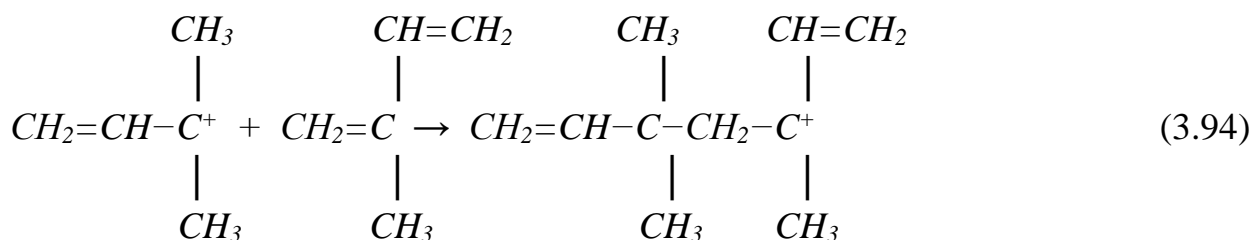


2. Полімеризація ненасичених компонентів фракції C_5-C_9 , що відбувається по катіонному механізму на прикладі ізопрена:

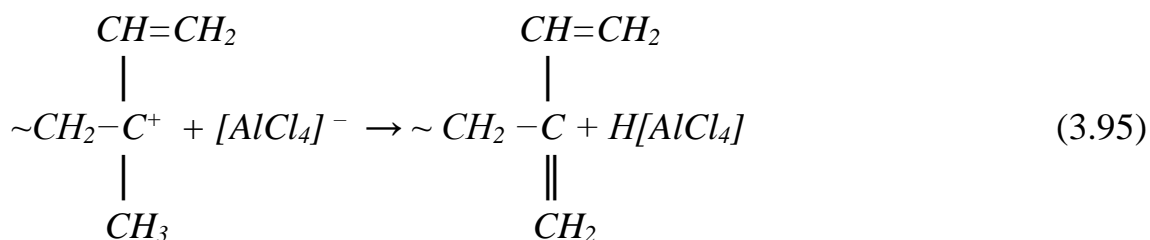
а) *Каталіз* полімеризації ізопрена за участю хлориду алюмінію та хлороводню, що міститься в ХОВ, через стадію утворення карбкатиону:



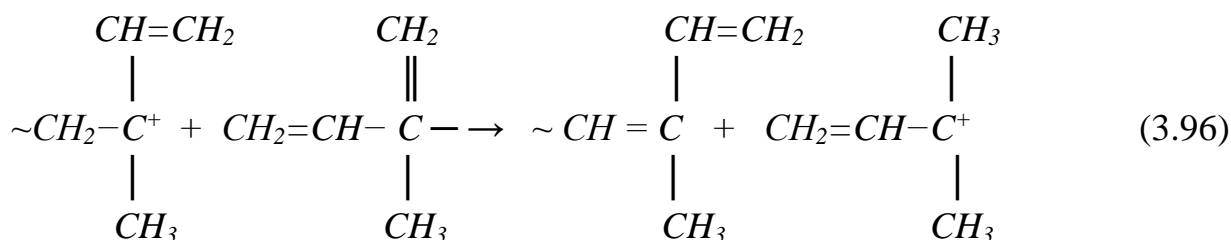
б) *Ріст ланцюга*:



в) **Обрив ланцюга** передачею ланцюга на противоіон каталізатора:



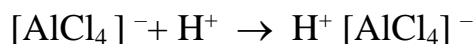
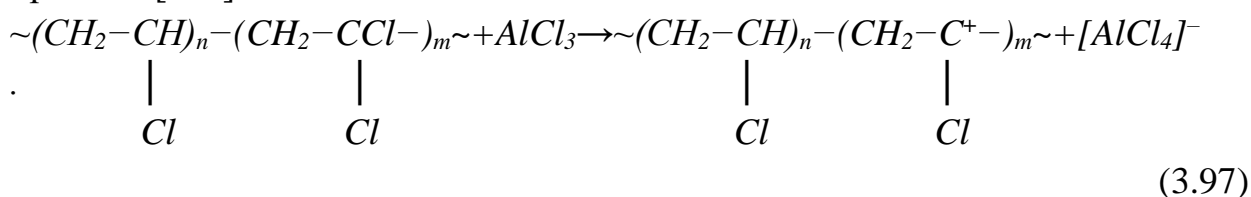
г) **Обрив ланцюга** передачею ланцюга на мономер:

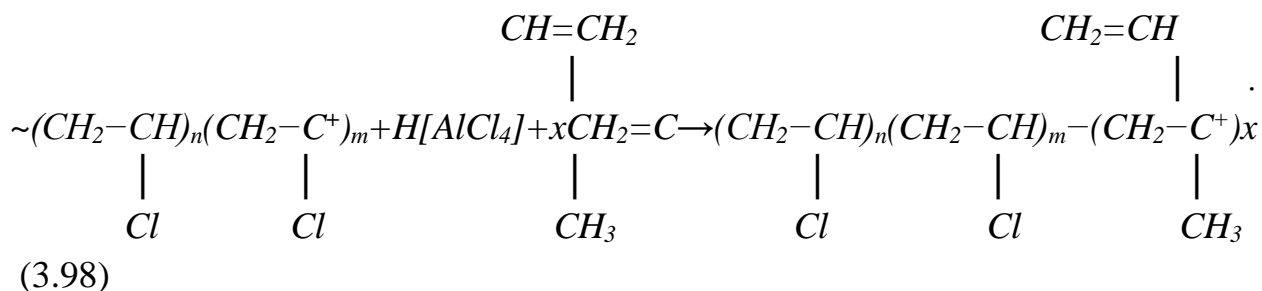


Хімічна взаємодія сополімерів ВХ і ВДХ з апротонною кислотою AlCl_3 приводить до утворення карболанцюгових макроіонів, які здатні викликати полімеризацію олефінів і дієнів, що входять до складу фракції $\text{C}_5\text{--C}_9$ [86]. Поряд з полімеризацією і сополімеризацією олефінів, що входять до складу ненасиченої фракції $\text{C}_5\text{--C}_9$, протікає також процес іонного прищеплення ізопрену, пентадієну і н-пентену на сополімерах ВХ і ВДХ. Одержання привитих полімерів проводиться в середовищі органічного інертного розчинника, в якості якого автори [117] випробували ксилол, толуол, гептан, чотирхлористий вуглець та диметилфеніламін.

Привитий сополімер ВХ і ВДХ за рахунок розгалуження та зшивки з вище названими олефінами практично нерозчинний у використаних розчинниках і виділяється як нерозчинна фаза у той час, як сополімери цих олефінів розчинні. Треба також зазначити, що каучуки, одержані сополімеризацією олефінів фракції $\text{C}_5\text{--C}_9$, на відміну від мономерних олефінів, нездатні вступати у хімічну взаємодію з сополімером ВХ і ВДХ [118].

Реакція прищеплення до сополімеру ВХ і ВДХ на прикладі ізопрену протікає [119] за схемою:





3.3.11. Механізм конденсації хлорорганічних відходів в тіоколи

Запропонований авторами [92] спосіб оснований на поліконденсації ХОВ з розчинами тетрасульфіду натрію або калію в присутності каталізаторів міжфазного переносу. Замість води, при приготуванні розчинів тетрасульфідів використовуються в якості розчинника так звані сульфидовмісні луки, що є відходами виробництва олефінів. Ці відходи утворюються на виробництві етилен-пропілену в процесі лужної промивки пірогазу від кислих газів – H_2S , CO_2 . Сульфидовмісні луки містять 12–20 % сульфиду натрію, та 4–6% гідроксиду натрію. На сьогоднішній день для сульфидовмісних лугів відсутні ефективні методи утилізації, а їх кількість, що утворюється на установці з виробництва етилен-пропілену потужністю 250 тис.т/ рік, доходить до 7000 тонн/ в рік [88–91].

Поліконденсація хлорорганічних відходів сульфідів натрію і калію протікає за механізмом нуклеофільного заміщення SN_2 хлорних груп полісульфід- і сульфід-аніонами. Нуклеофільне заміщення атомів хлору в похідних алканів протікає без ускладнень, при невисоких температурах і атмосферному тиску. В той же час хлорзаміщені етилені і ароматичні сполуки, що входять в склад ХОВ, малоактивні в реакціях нуклеофільного заміщення. Тому для повної нейтралізації ХОВ в м'яких умовах необхідно застосовувати каталізатори міжфазного переносу. Каталізаторами процесу міжфазної поліконденсації широко застосовуються похідні тетраорганіл-амонію (четвертинні солі амонію). Відомо [88], що активність похідних тетраорганіл-амонію (ТОА) в якості каталізатора міжфазного переносу зростає із збільшенням об'єму катіону тетраалкіламонію внаслідок збільшення його ліпофільності. Встановлено, що таке порівняння може бути коректним лише при однаковому аніоні. Однак зміна природи аніона каталізатора суттєво змінює його активність [93]. На прикладі похідних тетрабутиламонію показано, що їх ефективність зростає при переході від броміду до гідроксиду і далі до перхлорату та йодиду. При

цьому йодид тетрабутиламонію виявляється більш активним, ніж деякі ТОА з більш об'ємними катіонами, але які містять в якості аніонів хлорид, бромід, або метилсульфат. В двофазній системі неполярний органічний розчинник і вода в присутності ТОА в м'яких умовах можливо втягнути в реакцію навіть малоактивні дихлорбензоли при використанні добавки малих кількостей нітрохлораренів. В якості активуючої добавки можуть бути використані також хлоралкани, що відрізняються високою лабільністю атомів хлору в реакціях нуклеофільного заміщення. Так, індивідуальний гексахлорбензол утворює з тетрасульфідом натрію лише олігомерні сірковмісні продукти (не більше декамеру). При введенні в реакційну суміш тетрахлоретану або гексахлоретану в поліконденсацію втягуються усі хлорпохідні.

Таким чином, багатокомпонентність хлорорганічних відходів є фактором, що полегшує процес їх утилізації методом сульфидування. Коливання в складі ХОВ вимагають лише незначної корекції параметрів технологічного процесу. В той же час для більшості відомих методів складність і непостійність складу відходів ускладнюють і навіть роблять неможливою їх утилізацію. Зміна складу хлорорганічних відходів пояснюється двома причинами. Перша причина – зміна технологічних параметрів процесів прямого і оксіхлорування, а також ректифікації 1,2-дихлоретану, таких як температура, навантаження, перехід на більш досконалі каталізatori. Друга причина полягає в постійному вдосконаленні самого виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду, що відбувається під час чергових реконструкцій. Так, на сьогоднішній день, кубові залишки виробництва 1,2-дихлоретану практично не містять хлорованих ароматичних сполук, що полегшує їх переробку.

Переробка хлорорганічних відходів, що містять значні кількості ароматичних та ненасичених хлоридів, є більш складною хімічною задачею. В цьому випадку процес сульфидування необхідно проводити або в присутності значної кількості каталізатора міжфазного переносу (до 3 % від маси хлорорганічних відходів), або застосовувати біполярний апротонний розчинник.

Реакції заміщення атомів хлору в ароматичних хлорпохідних протікають при температурах вище 200 °С в середовищі біполярних апротонних розчинників: N-метилпіролідону, диметилсульфоксиду, гексаметаполу, сульфолану, N,N-диметилформаміду і т.д. Це значно ускладнює процес і збільшує його вартість через високу вартість розчинників та великої енергоємності як процесу поліконденсації, так і регенерації розчинників. Більшість розчинників токсичні, що викликає необхідність додаткової очистки стічних вод від домішок розчинника.

Найбільшою активністю володіють ТОА з несиметричними катіонами, які містять один довгий алкільний радикал: гексадецилтриметиламонійбромід, алкілбензилтриметиламонійхлорид (промисловий продукт катамін АБ), де алкіл включає 10–16 атомів вуглецю.

В якості катализаторів у вказаному процесі можуть також використані водорозчинні полімерні електроліти (полікатіони): диметилдіаліламонійхлорид (промисловий ВПК 402), полігексаметиленгуанідинійгідрохлорид (промисловий метоцид), полівінілтриазонійметилсульфат, полівінілпіридинійетилбромід та ін. Активність полімерних катализаторів дещо вища, ніж низькомолекулярних ТОА. При їх застосуванні процес реалізується при вмісті катализатора 0,5 % від маси хлорорганічних ароматичних сполук. При застосуванні полімерних катализаторів показана можливість переробки суміші органічних поліхлорпохідних, що містять до 50 % ароматичних похідних.

Порівняно низький (до 3 % від маси ХОВ) розхід катализатора міжфазного переносу в порівнянні з розчинником (для N,N-диметилформаміду – 38 %) забезпечує суттєве зростання економічного ефекту в результаті виключення застосування апротонних диполярних розчинників. Відпадає необхідність в вузлі регенерації N,N-диметилформаміду та виключаються його втрати, що складають близько 20 %. Значно підвищується також і екологічна безпека.

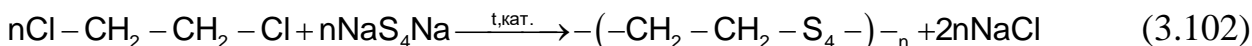
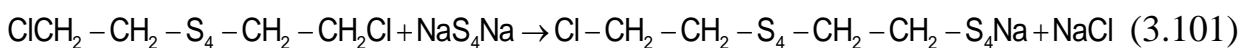
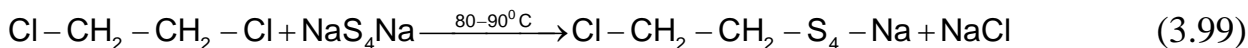
Застосовуючи власний оригінальний катализатор Імідостат О, що є похідним 1,3-діазолу, катализ відбувається в результаті повторюваного переносу катіоном імідостату аніонів S^{2-} – S_4^{2-} з водної фази до органічної.

Реакція між хлорорганічними аліфатичними похідними і полісульфідами натрію і калію протікає з виділенням теплоти. Регулювання температури полегшується проведенням поліконденсації в інертному дисперсійному середовищі. Доцільно також проводити реакцію в присутності диспергуючого засобу, щоби продукт реакції одержувався у вигляді водної дисперсії, а не в формі компактної маси, яка внаслідок практичної нерозчинності поліконденсату ускладнювала б наступні операції обробки.

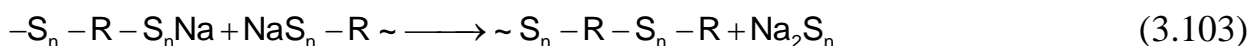
Авторами [92] було застосовано в якості дисперсійного засобу СаО, який у водному середовищі утворює суспензію Са(ОН)₂. В промисловому виробництві тіоколів в якості диспергуючих засобів часто використовується гідроксид магнію, а також дрібнодисперсні оксиди, гідроксиди або карбонати лужноземельних металів [94–95]. Спирт добавляється до дисперсійного середовища з метою збільшення розчинності вихідних речовин в дисперсійному середовищі. Застосування в якості дисперсійного середовища водних розчинів

спиртів (в даному випадку) чи ацетону або їх сумішей, має також на меті зменшити неприємний запах полімеру (низькомолекулярні домішки, що надають запах, розчиняються в дисперсійному середовищі і видаляються разом з ним).

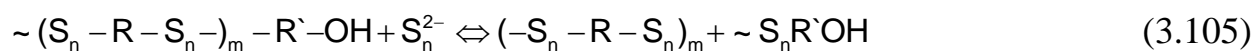
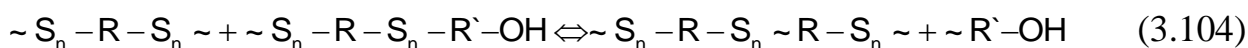
Під час утилізації ХОВ на прикладі 1,2-дихлоретану і сульфідів натрію відбуваються наступні реакції, що забезпечують ріст полімерного ланцюга:



Характерна відмінність цього процесу від класичних реакцій поліконденсації полягає в тому, що полімери з високою молекулярною масою ($2-5\cdot 10^5$) одержуються тільки при застосуванні надлишку полісульфіду натрію [95]. Надлишок неорганічного полісульфіду забезпечує одержання макромолекули з кінцевими групами $-\text{S}_n\text{Na}$, взаємодія яких між собою призводить до зростання молекулярної маси полімеру:



Завдяки реакціям міжланцюгового обміну, що протікають в умовах процесу поліконденсації за механізмом нуклеофільного заміщення між полісульфідними зв'язками різних полімерних молекул з кінцевими $-\text{SH}$ групами, а також з неорганічним полісульфідом, зі сфери реакції видаляються полімерні фрагменти з гідроксильними кінцевими групами: останні є інгібіторами росту ланцюга і можуть утворюватись в результаті побічної реакції – гідролізу галогенних кінцевих груп органічного мономеру лужним полісульфідом або гідроксидом натрію, що міститься в сульфідовмісних лугах [90]:



Сукупність реакцій (3.103–3.105) забезпечує одержання полімера з високою молекулярною масою в процесі поліконденсації при застосуванні надлишку полісульфіду натрію.

В процесі поліконденсації поліхлорпохідних ХОВ з полісульфідами натрію і калію, як і в будь-якому іншому поліконденсаційному процесі, поряд з утворенням ланцюгових молекул протікає реакція циклоутворення. Особливість цього процесу полягає в тому, що незалежно від ступеня полісульфідності застосованого полісульфіду натрію завжди утворюються тільки

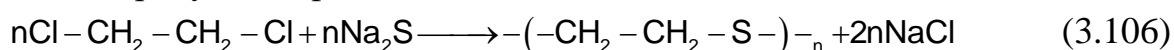
циклічні моносульфіди. Кількість утворених циклів з моносульфідним зв'язком залежить як від структури використаних хлорпохідних, так і від ступеня полісульфідності неорганічного полісульфіду [94].

Не можна виключити при цьому можливість утворення макроциклів з ди- і полісульфідними зв'язками. Але ці сполуки в умовах проведення процесу легко полімеризуються з розкриттям циклу, утворюючи високомолекулярні ланцюгові молекули [95].

Ступінь полісульфідності полімеру відповідає ступеню полісульфідності вихідного неорганічного полісульфіду. В залежності від вмісту сірки в складі полісульфідного ланцюга розрізняють тетрасульфідні і дисульфідні полімери. Фізичний стан полімеру визначається будовою органічного радикалу і числом атомів сульфуру у полісульфідному ланцюгу. Всі тетрасульфідні полімери, незалежно від будови органічного радикалу, каучукоподібні; всі полімери з моносульфідними ланцюгами некаучукоподібні, порошкоподібні. Дисульфідні полімери володіють властивостями еластомерів, якщо в органічному радикалі міститься 4 і більше атомів вуглецю [95]. В залежності від величини молекулярної маси полімеру тетрасульфідні і дисульфідні полімери-тіоколи можуть бути рідкі або тверді.

Реакційна здатність три- і тетрасульфідних зв'язків в 10^3 разів вища, ніж дисульфідного зв'язку, а енергія дисоціації відповідно в 2 рази менша. Зв'язки в полісульфіді нерівноцінні, тому що міжатомна відстань центрального зв'язку відрізняється від відповідної відстані у крайніх зв'язках [95].

Під час реакції відбувається поліконденсація ХОВ з моносульфідом натрію, що присутній в розчині:



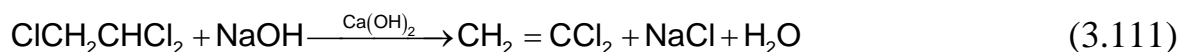
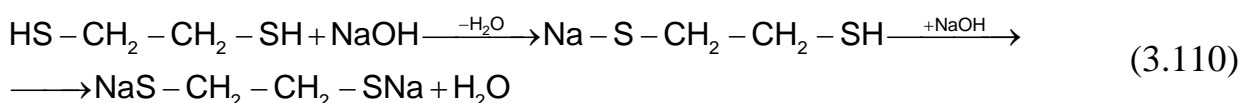
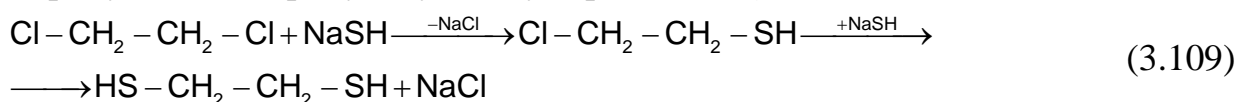
Проходить також значна кількість побічних реакцій, утворення тіоефірів:

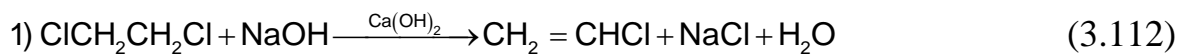


гідроліз сульфиду натрію до гідросульфиду:



Утворення хлормеркаптанів, дитіолів і їх натрієвих солей, вініліденхлориду і вінілхлориду в лужному середовищі (8.51–8.54):





З наведених рівнянь реакції (8.41) – (8.45) відповідальні за утворення тіоколоподібного полімеру. Інші реакції конкурують з ними, замінюють вихідні речовини або ланцюг полімеру, що росте, на неактивні угруповання. Реакції (8.49) – (8.54) призводять до гальмування росту полімерного ланцюга. Однак реакції (8.41) – (8.45) здебільшого домінують, про що свідчить значна молекулярна маса полімерних продуктів, одержаних даним методом.

3.3.12. Механізми реакцій поліконденсації-карамелізації моно- ди і полісахаридів

Карамелізація (англ. *caramelization*, *caramelisation*) – процес окиснення цукрів за їхнього нагрівання. Як і реакція Майяра, вона є неферментативним процесом «побуріння» вихідних сполук, що призводить до утворення продуктів зі своєрідним запахом та смаком, проте цей процес належить до типу піролізу і відбувається при нагріванні відносно сухих речовин. Карамелізація зазвичай застосовується у харчовій промисловості для надання продуктам харчування відповідного забарвлення та характерного «карамельного» смаку. Це є складний процес, пов'язаний із рядом змін та хімічних перетворень цукрів, що відбуваються при їх нагріванні. Структура продуктів карамелізації є більш складною, аніж вихідних цукрів [13, 60, 64].

Температура карамелізації різних сахаридів неоднакова (таб. 6.1). Наприклад, сахароза починає карамелізуватися при 160 °С, лактоза – при тривалому нагріванні. Карамелізація лактози відбувається при отриманні топленого молока [13, 60, 64].

Таблиця 6.1

Температури карамелізації різних сахаридів

Сахарид	Температура карамелізації
Фруктоза	110 °С
Галактоза	160 °С
Глюкоза	160 °С
Сахароза	160 °С
Мальтоза	180 °С

Продукти карамелізації мають забарвлення від світло-жовтого до темно-коричневого, що залежить від температури отримання та тривалості нагрівання.

Процес карамелізації є складним і пов'язаний з дегідратацією та утворенням полімерів. Залежно від умов отримання утворюються продукти різного складу. При нагріванні без води або разом із її малою кількістю цукри перетворюються у карамелі. Карамелізацію сахарози здійснюють сухим та вологим способами. Перший спосіб полягає у нагріванні цукру до його плавлення без наявності води з подальшим додаванням невеликих порцій цукру після того, як розплавиться кожна попередня, за постійного перемішування. Другий спосіб являє собою нагрівання одразу усієї порції цукру з невеликою кількістю води (до 30-35% від маси цукру) при перемішуванні. Колір одержаного продукту змінюється від світло-жовтого до коричневого зі збільшенням часу нагрівання чи підвищенням температури. Вихідна форма цукру при цьому розріджується зі зміною початкової структури [13, 60, 64].

Карамелізовану форму звичайної сахарози, що використано як компонент композицій, було отримано вологим способом. За температури 100 °C прозорий сироп починає закипати. При досягненні 103-105 °C він робиться клейким. На поверхні сиропу з'являються бульбашки за 110-112°C. Блідо-жовтий сироп набуває золотистого відтінку й коричневіє у межах 151-160 °C. На цьому етапі у сиропі майже не лишається води і він швидко перетворюється у світлу карамель, починаючи від вихідної концентрації водного розчину сахарози 60-65 %. При досягненні 166-175 °C утворюється темна (коричнева) карамель. Це – остання стадія карамелізації сахарози, на якій продукт втрачає солодкий смак за рахунок утворення карамелану ($C_{12}H_{18}O_9$), карамелену ($C_{36}H_{50}O_{15}$) та невеликих кількостей гуміну ($C_{125}H_{188}O_{80}$). Ближче до 200 °C сахароза починає горіти, відбуваються процеси руйнування її структури [13, 60, 64].

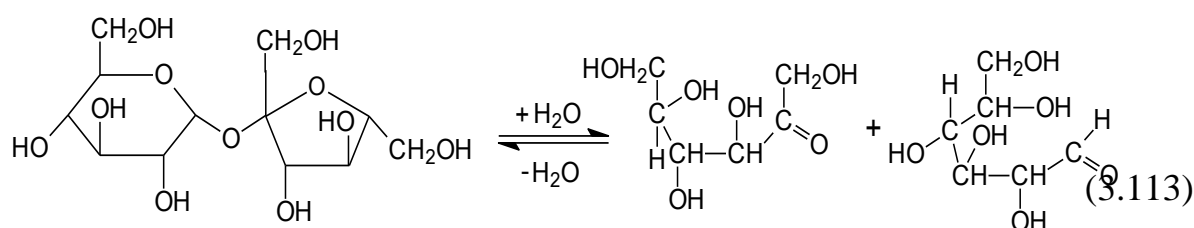
Хімізм карамелізації є ще недостатньо вивченим. Відомо, що цей процес протікає поступово, через ряд проміжних реакцій. Він є складним і пов'язаний з утворенням полімерів та дегідратацією. На самому початку молекули сахарози зневоднюються, за тим зневоднені залишки сполучаються з утворенням більш складних сполук. У подальшому цей процес повторюється знову. Залежно від температури та інших чинників виникають сотні хімічних продуктів, різних за складом. Таким чином, наприклад, утворюються забарвлені сполуки карамелан, карамелен та карамелін [13, 60].

Хімізм карамелізації цукрів включає такі основні етапи:

1. хімічна рівновага аномernih та циклічних форм цукрів;
2. інверсія у випадку сахарози у фруктозу та глюкозу;
3. реакції конденсації;
4. внутрішньомолекулярні зшивки;
5. ізомеризація альдоз у кетози;
6. реакції дегідратації;
7. реакції фрагментації;
8. утворення ненасичених полімерів.

Реакції карамелізації можуть протікати у спиртовому виробництві на стінках розварника, що не контактують з рідиною, в процесі теплової обробки сировини [64].

Для отримання карамелізованої форми сахарози розчиняємо її попередньо зважену кількість у об'ємі води, виходячи з необхідної вихідної концентрації сиропу. Встановлюється попередньо згадана рівновага аномерної та таутомерної форми (6.1):

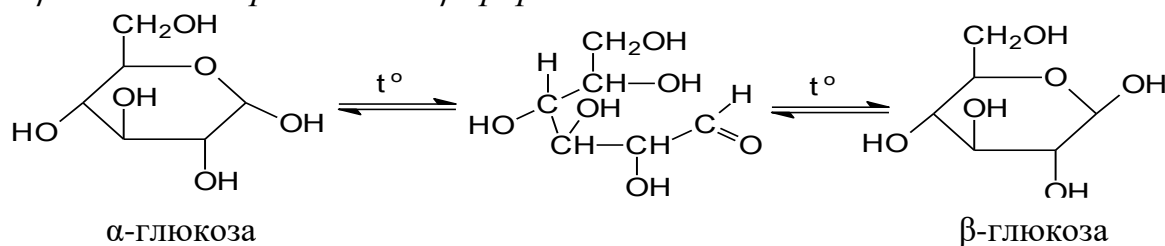


При нагріванні втрачається частина розчинника, і розчини сахарози стають більш концентровані відповідно до втраченої маси води. Активне випаровування у даному випадку спостерігалось при 100-107 °С. У цих температурних межах має місце також часткове окиснення бічних гідроксиметильних груп та поліконденсація окремих молекул сахарози по гідроксогрупах зі збереженням їхньої загальної циклічної структури.

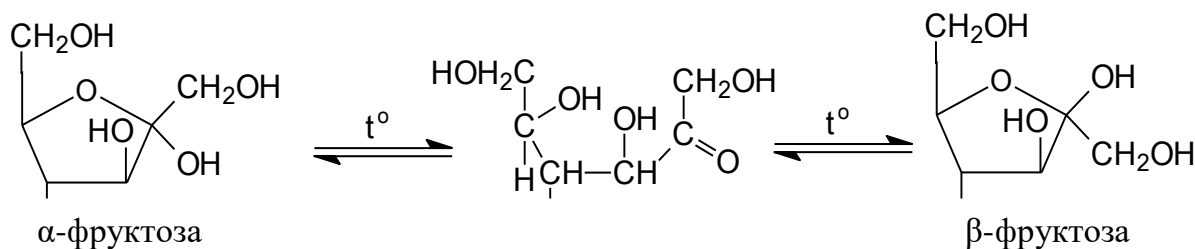
Одним із перших перетворень сахарози на початкових етапах її карамелізації є реакції аномеризації та внутрішньої альдозно-кетозної конверсії, що відбуваються без розриву С-С зв'язків за температури 120°С.

а) Реакції аномеризації (без розриву С-С – зв'язків)

α/β -глюкоза \rightarrow рівновага α/β -форм:

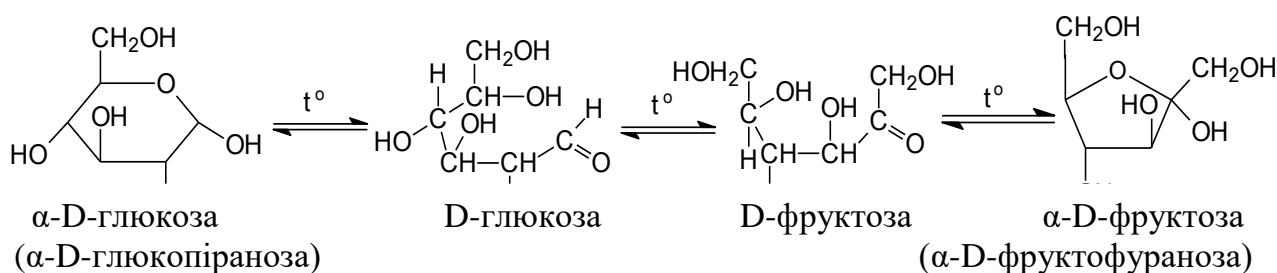


α/β -фруктоза \rightarrow рівновага α/β -форм:

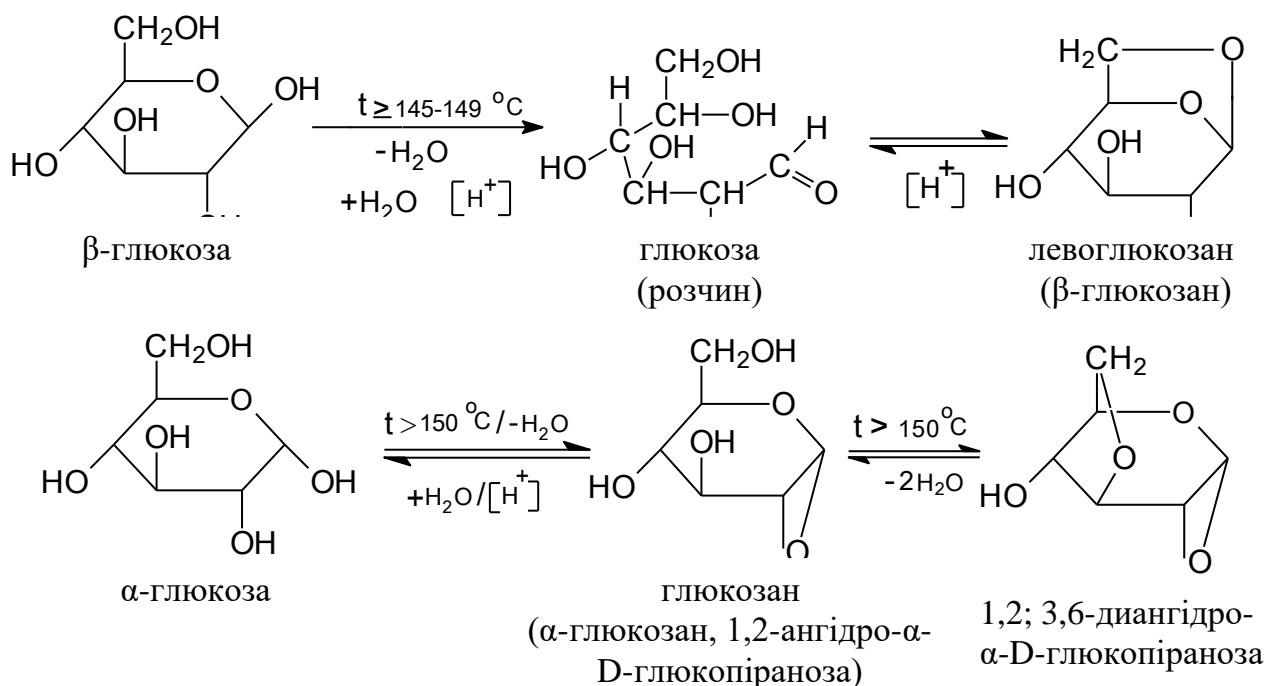


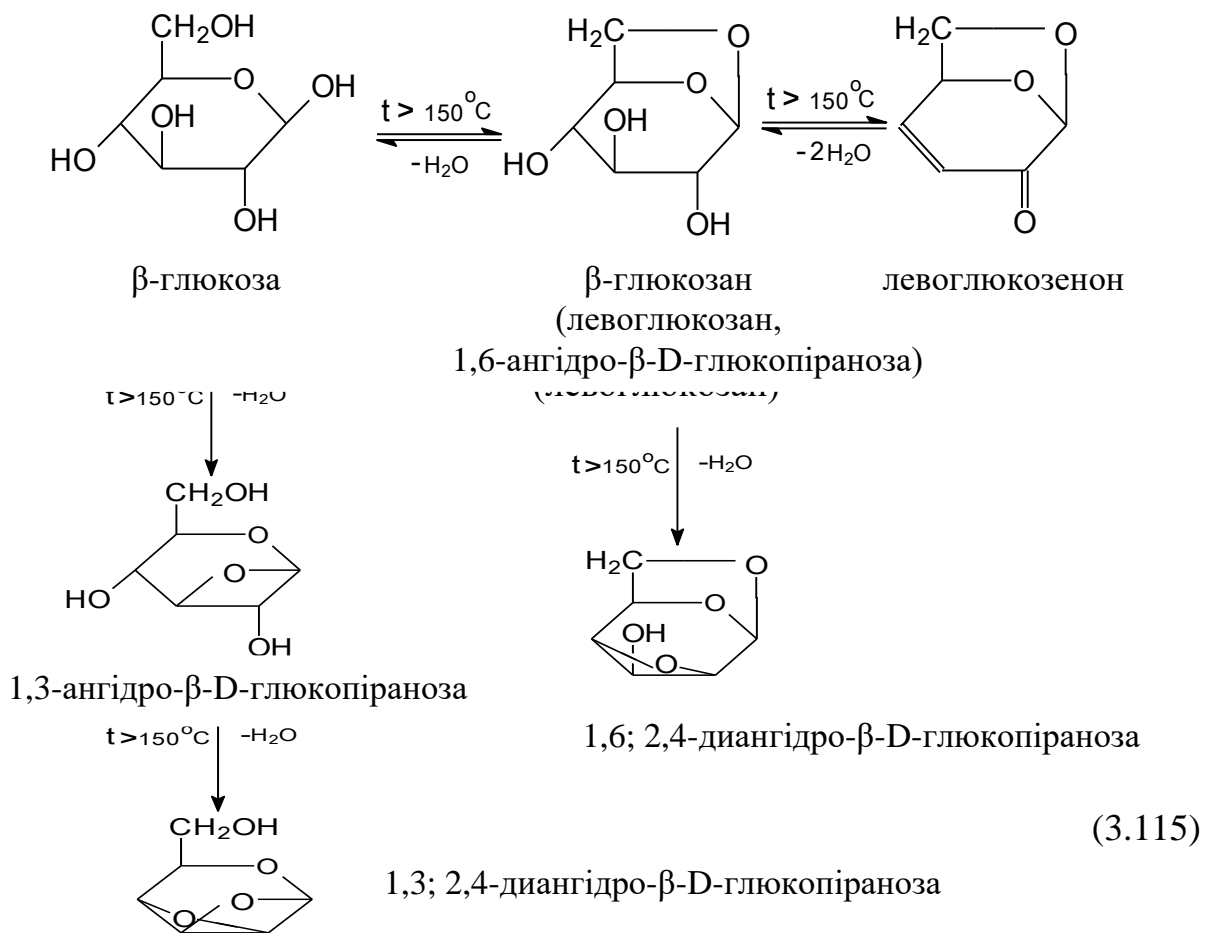
б) Реакції внутрішньої альдозо-кетозної конверсії

D -глюкоза \rightarrow D -фруктоза:



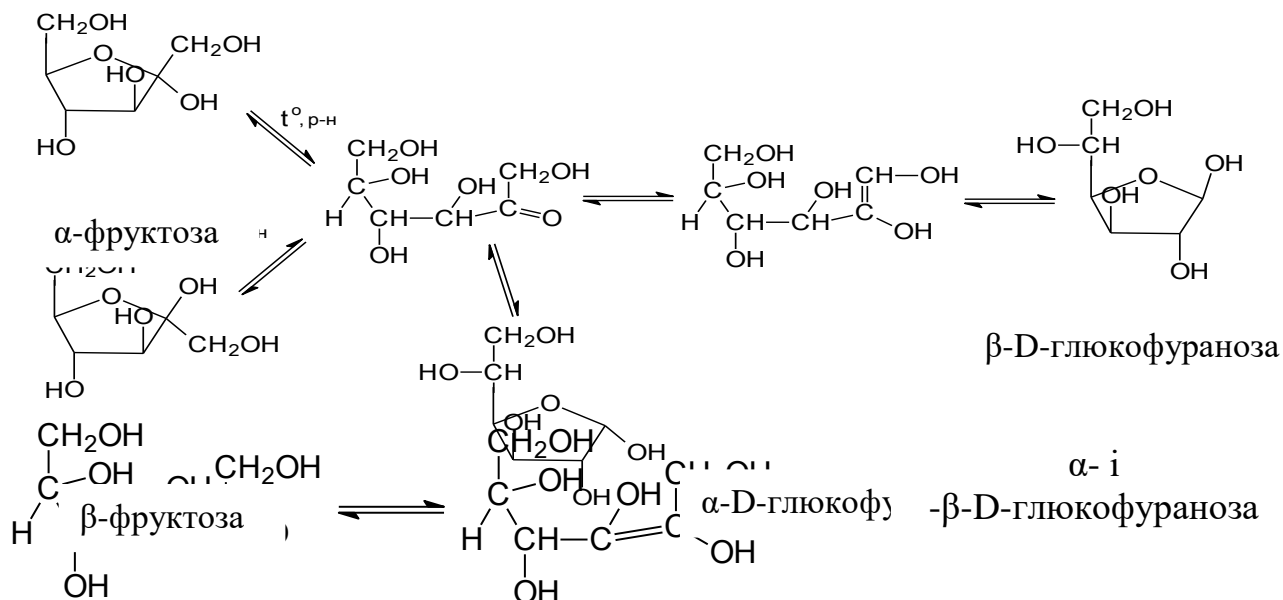
За подальшого нагрівання та досягнення $150\text{ }^\circ\text{C}$ починається термічна дегідратація D -глюкози з утворенням таких продуктів як ангідридів та ангідроцукрів. Вони відрізняються за структурою, є продуктами відщеплення 1-2 молекул води від глюкози. Серед них виділяють левоглюкозан, левоглюкозенон тощо. Близьче до $130\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються дигетеролевулезан та інші продукти, а також α -/ β -таутомери D -глюкофуранози та їх дегідратація [82, 83].





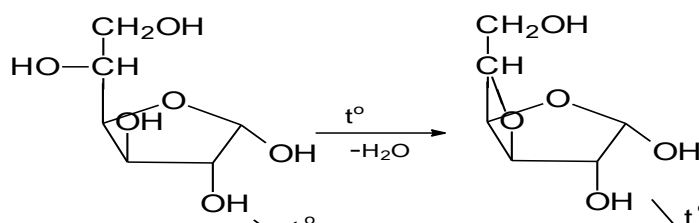
Реакції термічної дегідратації D-глюкози:

а) утворення α - β -таутомерів D-глюкофуранози



б) дегідратація α - β -таутомерів D-глюкофуранози (наведено деякі з можливих продуктів)

- дегідратація α -таутомерів D-глюкофуранози:



α -D-глюкофураноза

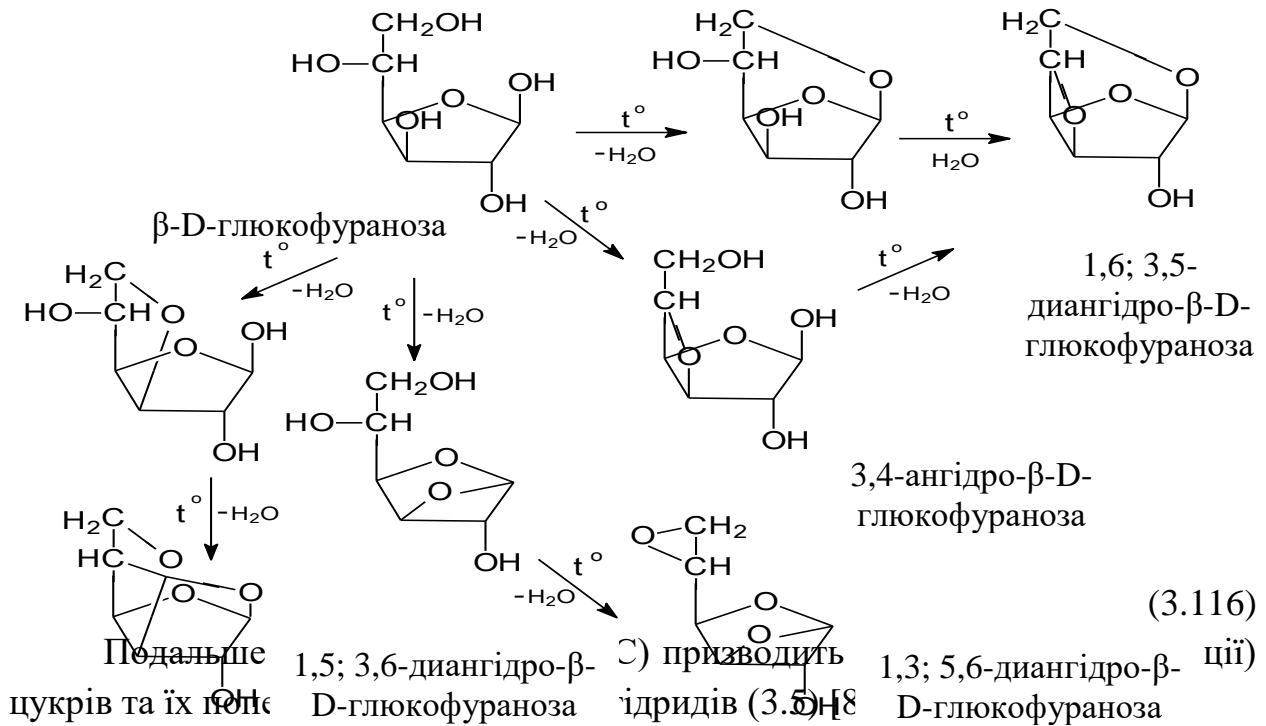
3,6-ангідро- α -D-глюкофураноза

1,2; 3,5-диангідро- α -D-глюкофураноза

1,2; 3,6-диангідро- α -D-глюкофураноза

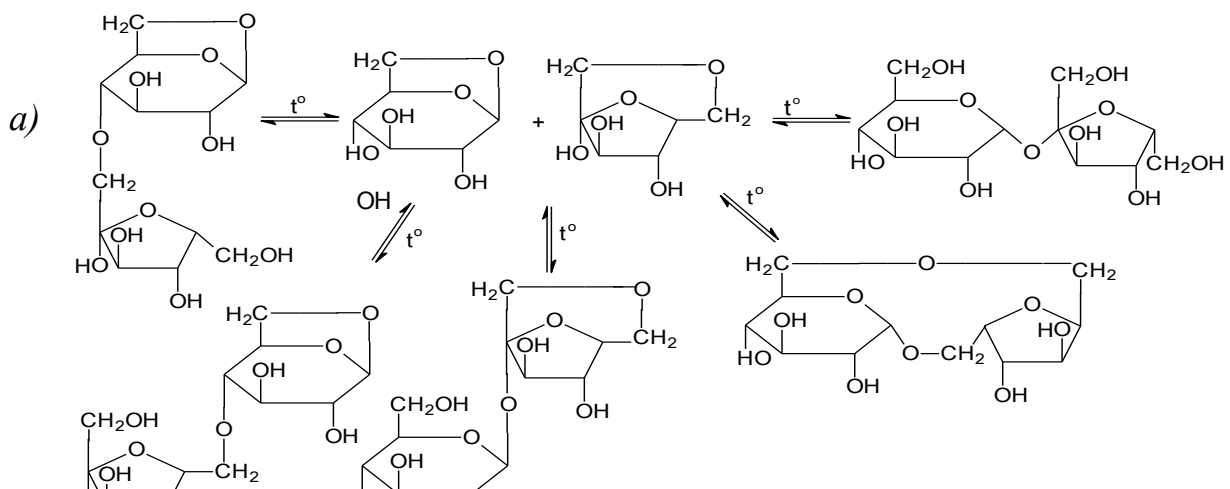
1,2; 5,6-диангідро- α -D-глюкофураноза

- дегідратація β -таутомерів D-глюкофуранози:

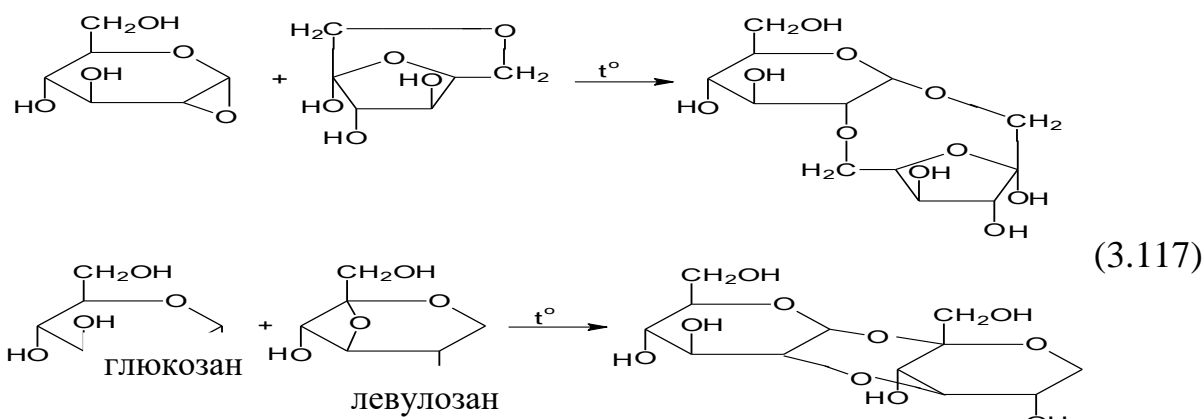


Подальше цукрів та їх полімерів призводить до утворення ідридів (3.5.18) цукрів

Можливі продукти реверсії (конденсації) цукрів:

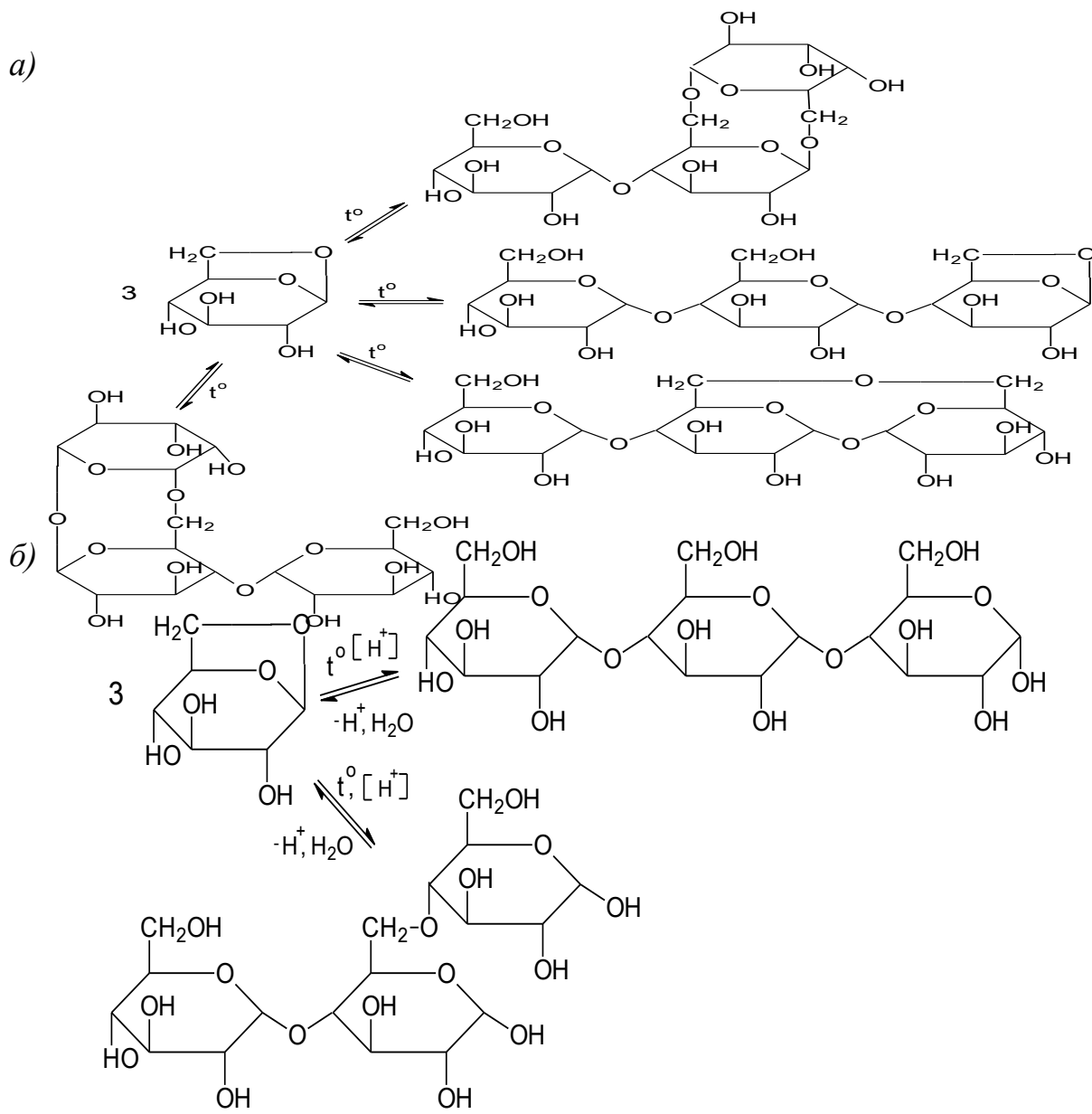


б)



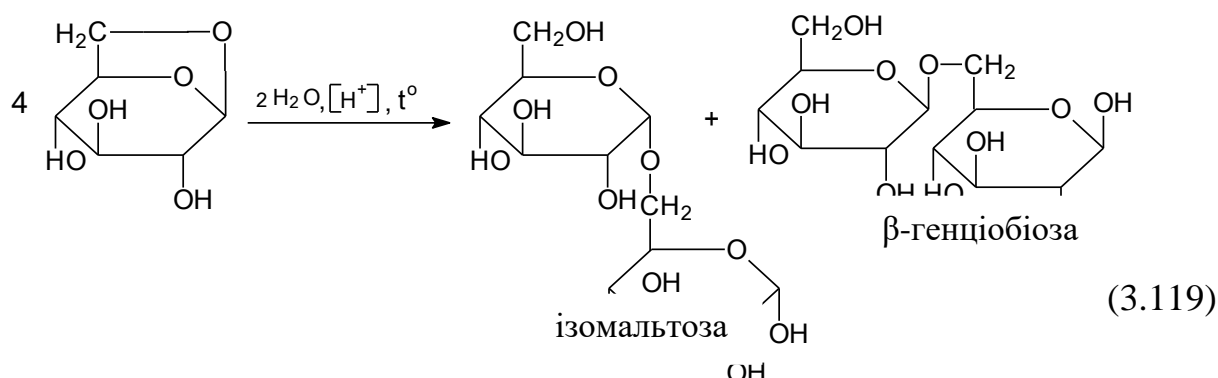
На цій стадії при 130-135 °С формуються димери, а у межах 185-190 °С – тримери глюкози (3.117). За 190 °С утворюється сполука ізосахаразан ($C_{12}H_{20}O_{10}$) – димер глюкозани та левулезану [82, 83].

а)

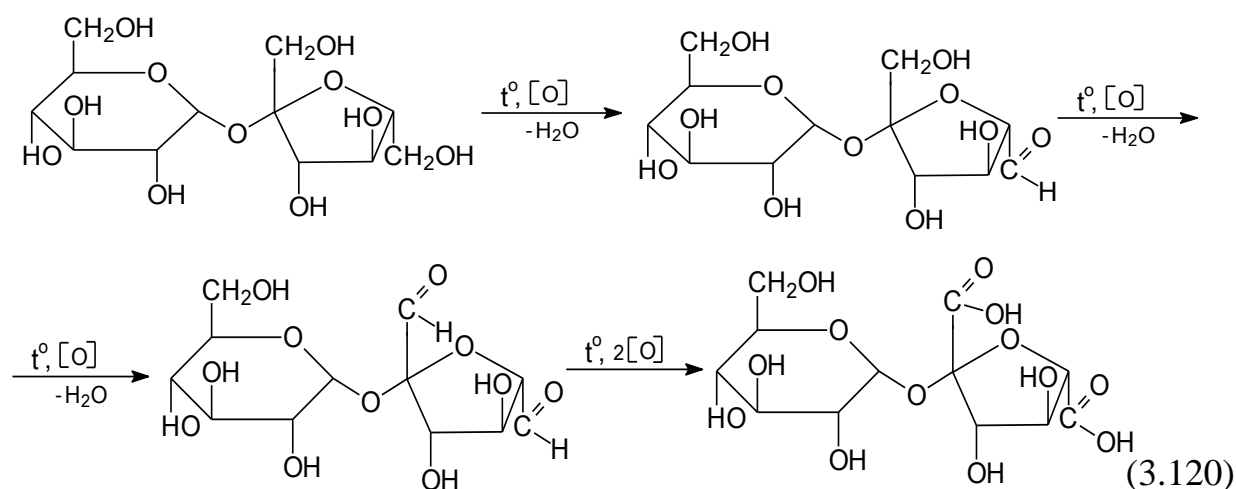


(3.118)

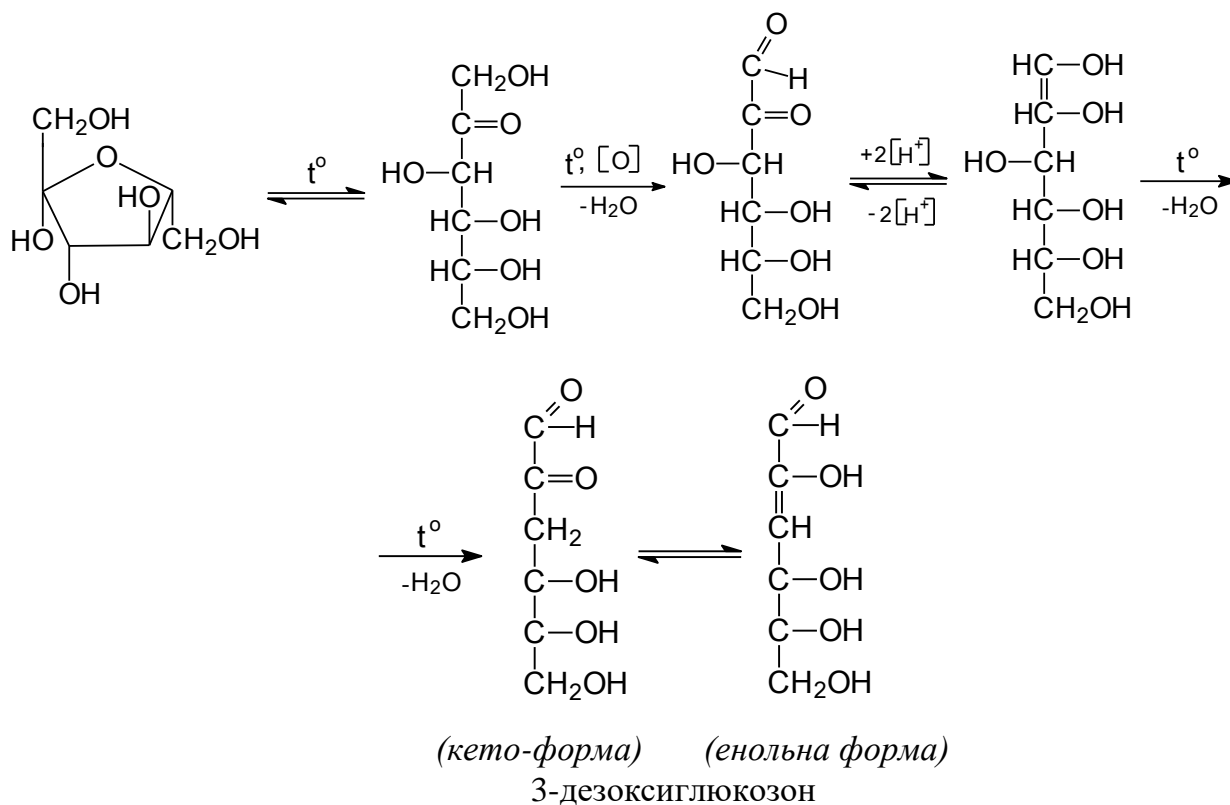
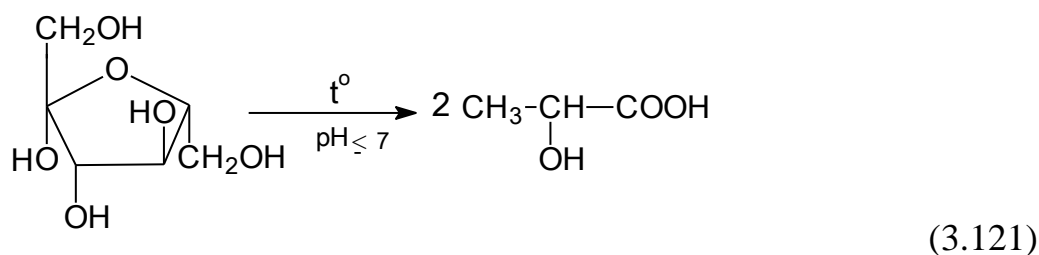
Серед перетворень глюкози та її ангідридів має місце утворення ізомальтози та генціобіози. Воно являє собою реверсію при дії кислот (у даному випадку лимонної кислоти) на концентровані розчини олігосахаридів (кислотна реверсія) [82, 83].



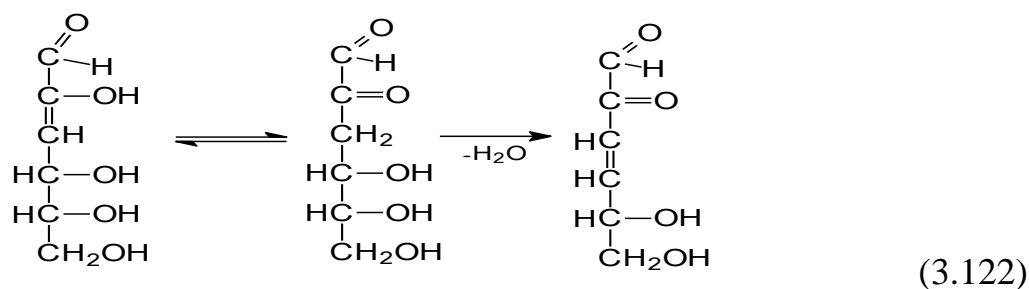
Відбувається також часткове окиснення альдогруп за наявності H^+ при нагріванні (3.8):



За подальшого підвищення температури циклічна структура молекул руйнується з утворенням простіших сполук. У межах 130-190 °C відбуваються реакції фрагментації. Руйнуються молекули фруктози з утворенням молочної кислоти ($t > 130$ °C), а також мають місце інші перетворення:

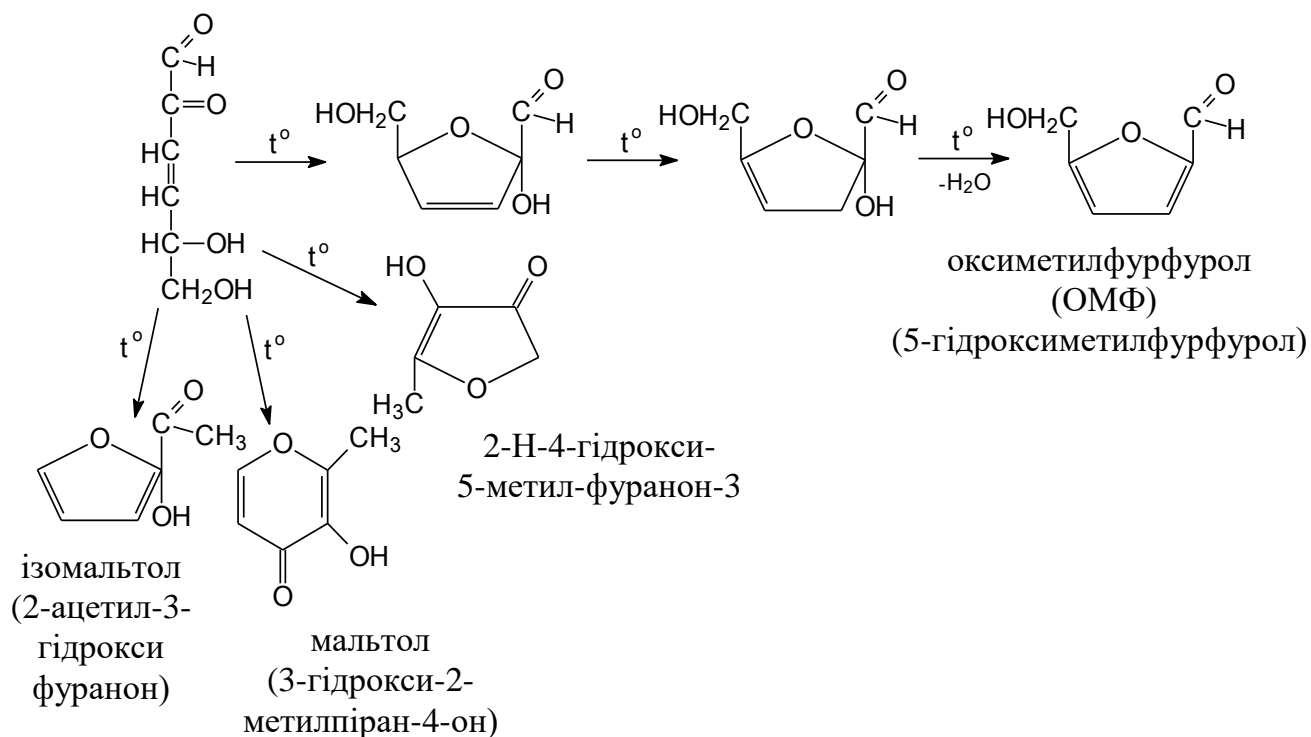


Переміщення подвійного зв'язку та дегідратація 3-дезоксиглюкозону:

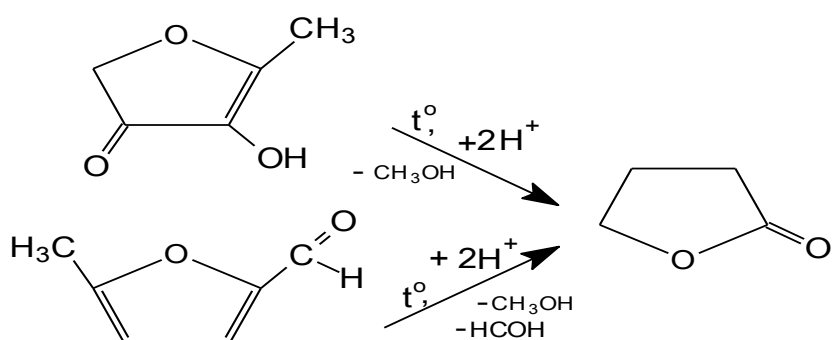
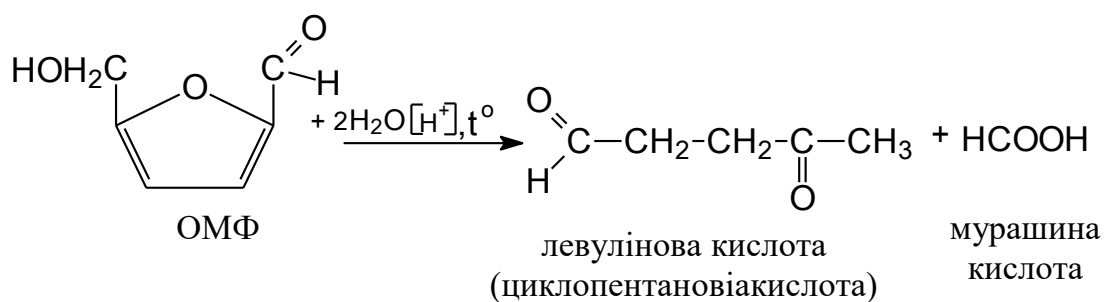


За температури 170 °С утворюється оксиметилфурфурол (ОМФ), що руйнується уже при 175 °С до левулінової та мурашиної кислот. За цих умов утворюється багато й інших сполук, наприклад, мальтол, ізомальтол [83].

а) утворення ОМФ та інших супутніх сполук:



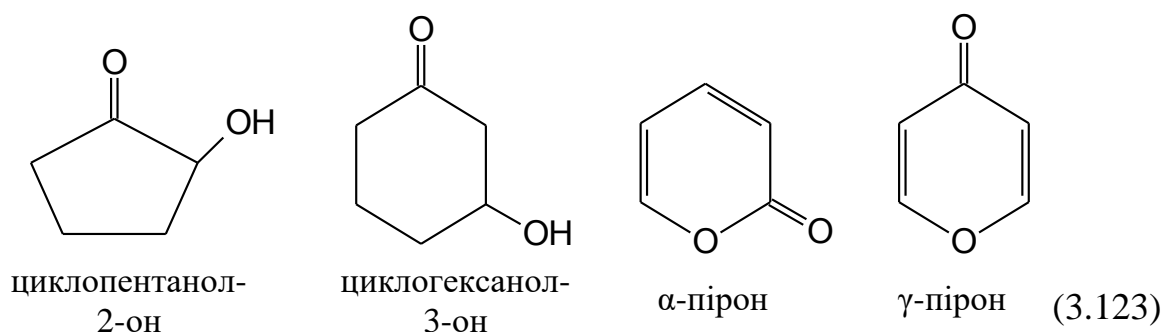
б) руйнування ОМФ з утворенням простіших сполук:



Інші продукти пк

Ф:

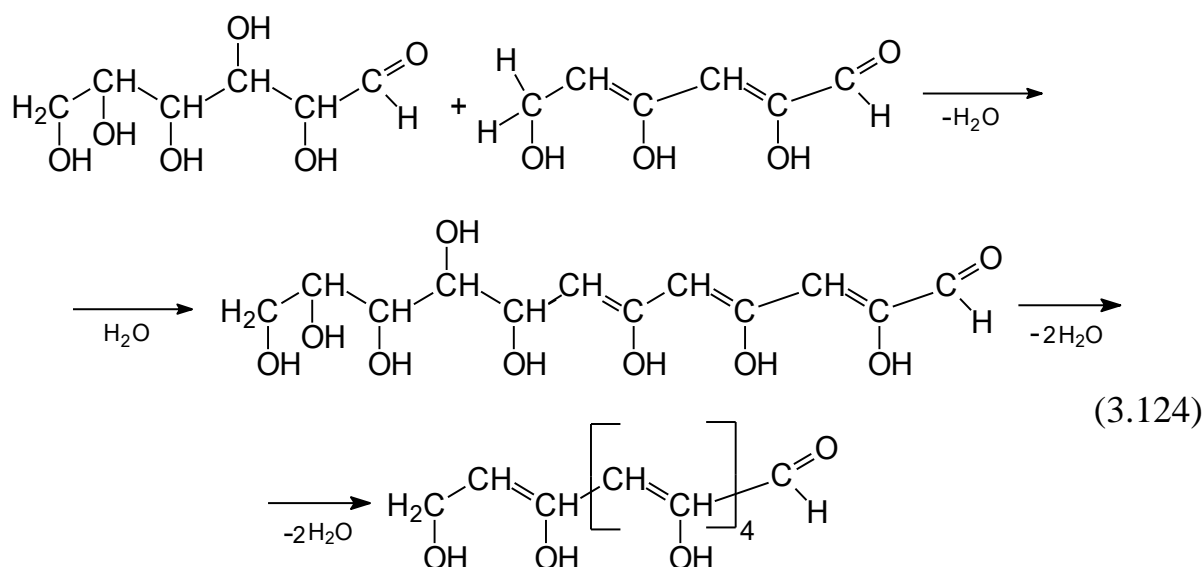
дигідрофуран-2-он
(γ -бутиролактон)



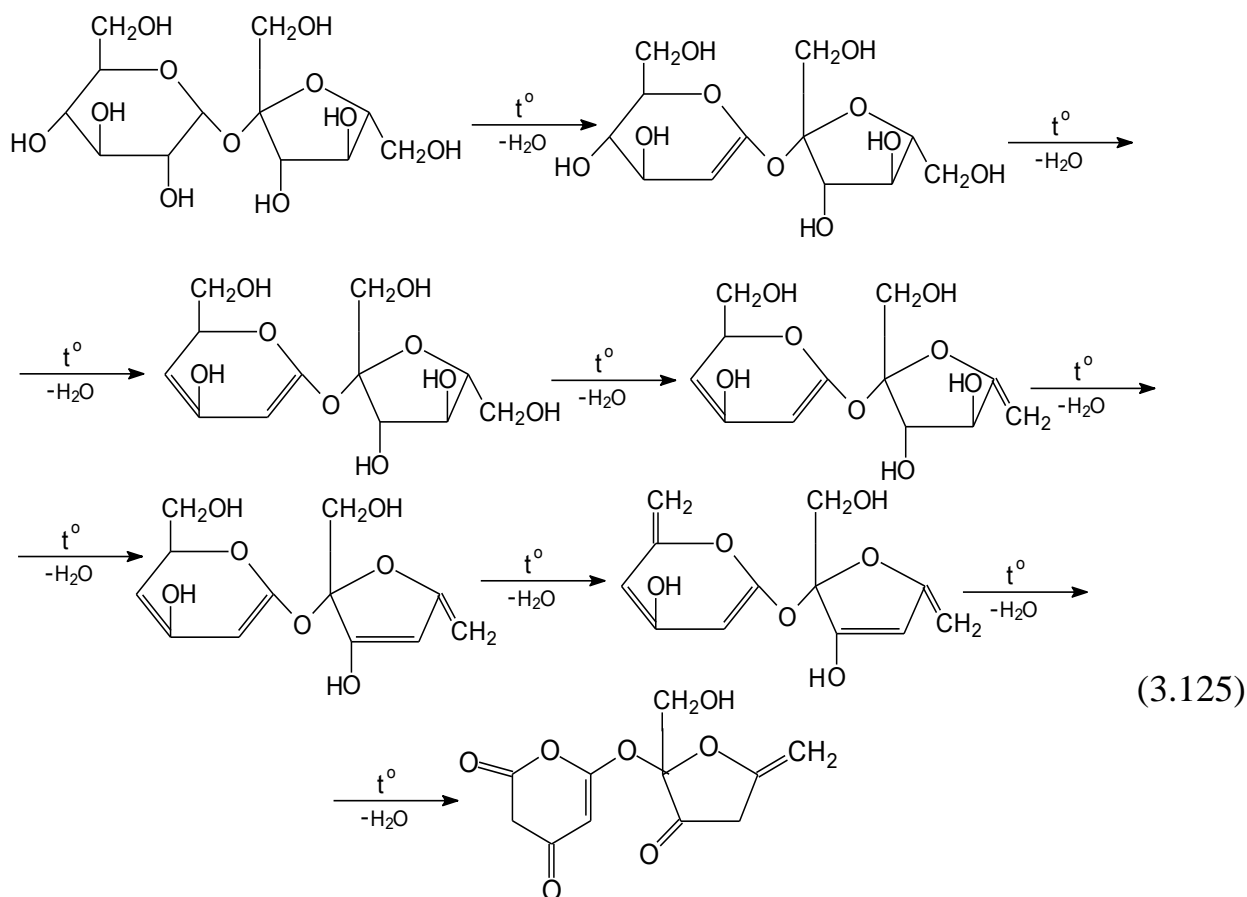
Наступною є стадія утворення конденсованих (забарвлених) сполук. Вони мають систему спряжених зв'язків, що адсорбують світло з певними довжинами хвиль, надаючи продуктам коричневого забарвлення. При 190-200 °С утворюються ненасичені полімери. Серед продуктів виділяють карамелан, карамелен та карамелін. Карамелан та карамелен – коричневі порошки, гіркі на смак, карамелін – порошок жовтого кольору. Можливе утворення у малих кількостях полімерної сполуки гуміну ($C_{125}H_{188}O_{80}$), що має темне забарвлення та гіркий смак. Карамель (середня формула $C_{33}H_{50}O_{25}$) має яскраво-коричневе забарвлення. Залежно від ступеня дегідратації вона має різну інтенсивність забарвлення, температуру плавлення, розчинність у воді / спирті, кут обертання світла:

- карамелан: $t_{пл.} = 145$ °С, $[\alpha]^{20}_D = 80$, легко розчиняється у H_2O та 80% CH_3OH ;
- карамелен: $t_{пл.} = 205$ °С, $[\alpha]^{20}_D = 34,5$, розчиняється у H_2O ;
- карамелін: не плавиться, $[\alpha]^{20}_D = -$, розчиняється у H_2O при кип'ятінні [82, 83].

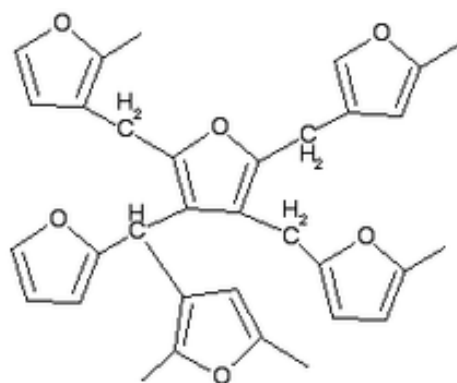
Поява кожного нового ненасиченого зв'язку ($-C=C-$) призводить до поглиблення забарвлення та зміни кольору до більш темнішого.



Можливий варіант процесу карамелізації з утворенням похідних γ -пірону (вони можуть вступати у подальші реакції конденсації) (3.13). Цей етап настає після реверсії [82].

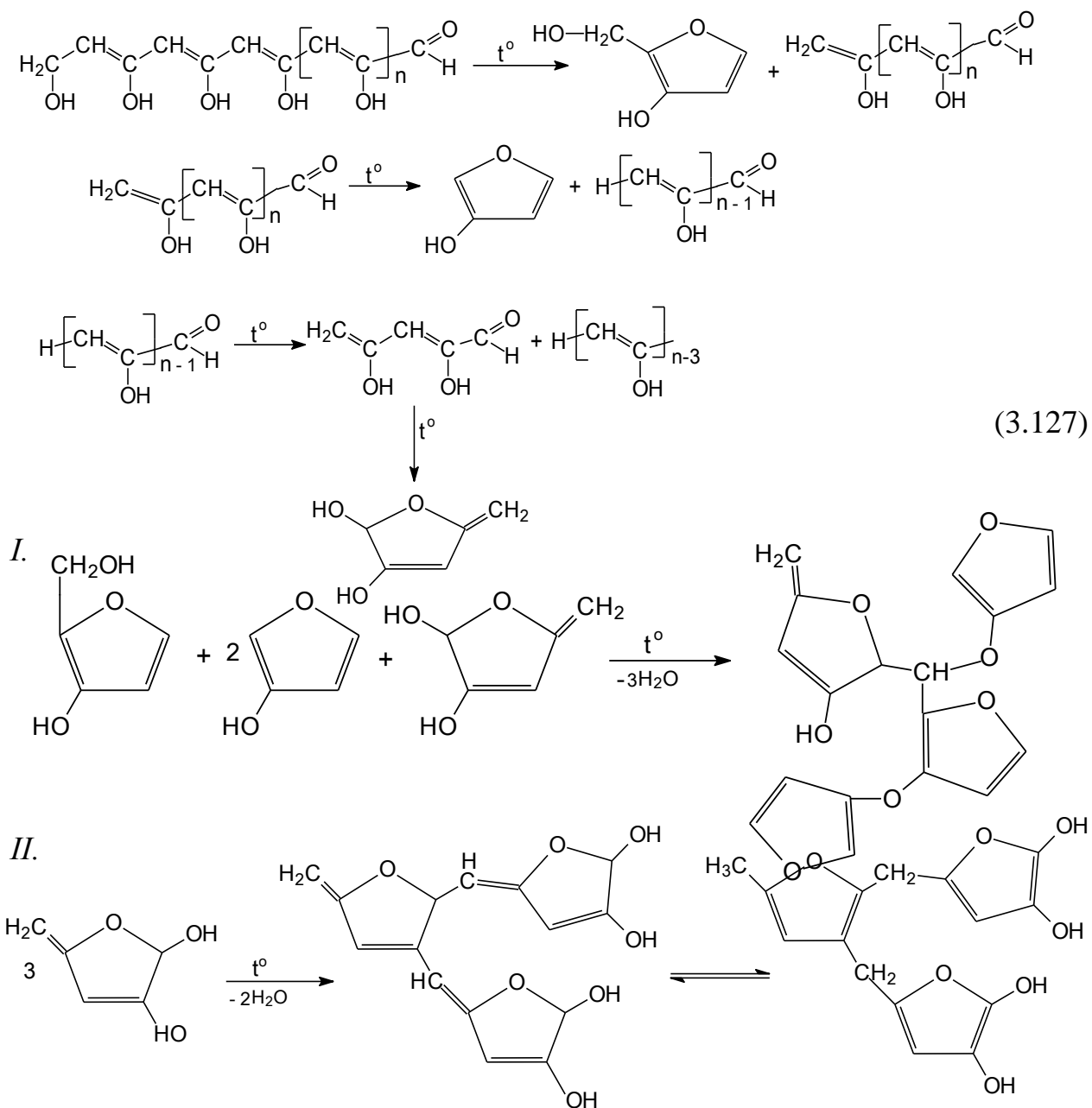


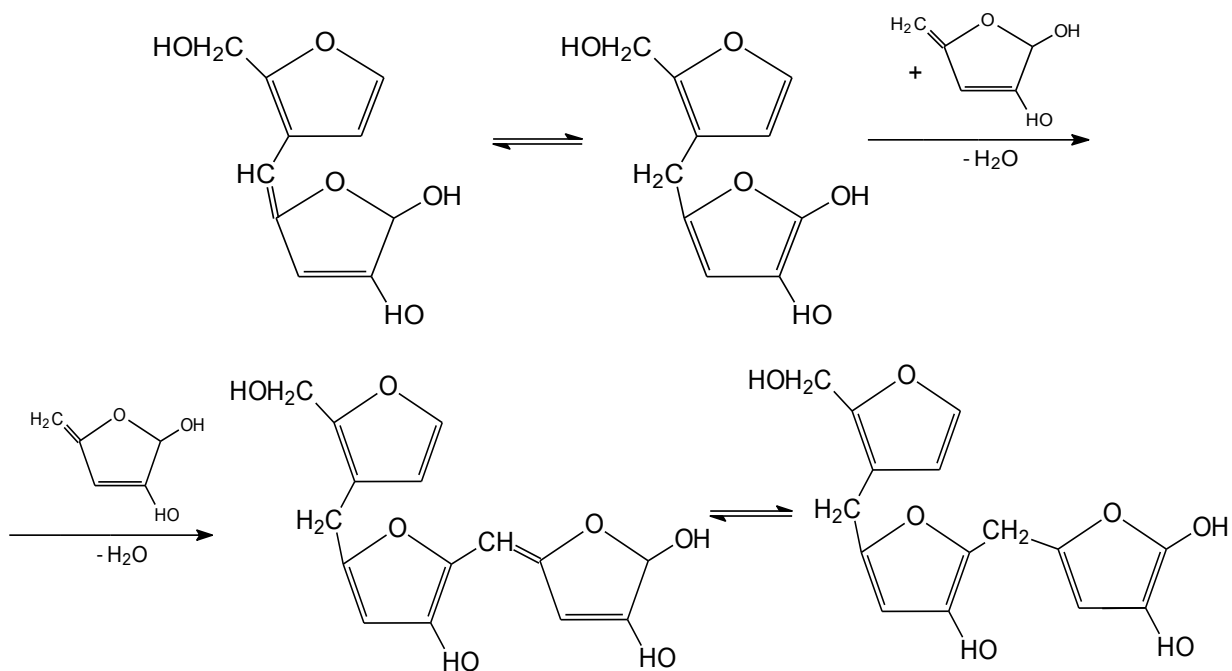
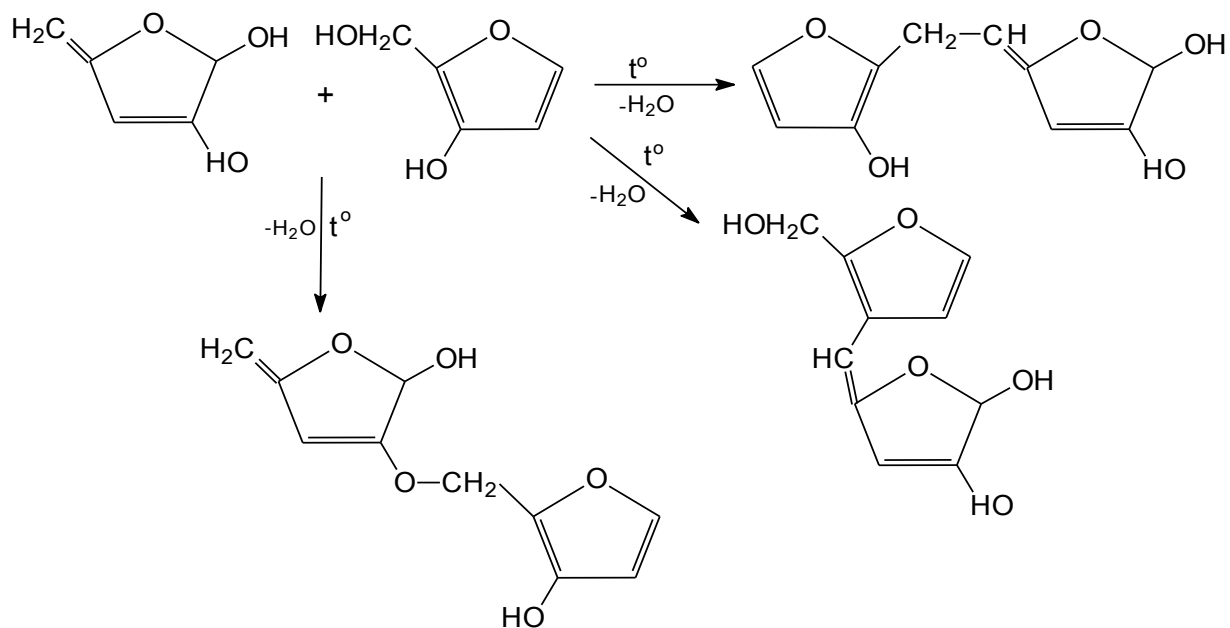
Приблизна кінцева структура карамелі включає систему фуранових циклів, сполучених через $-\text{CH}_2-$ та $-\text{CH}=-$ групи.



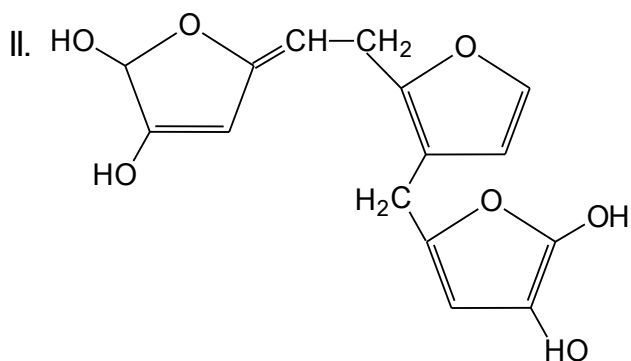
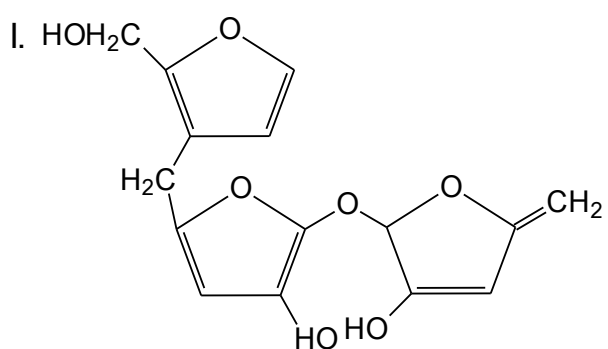
Варіанти утворення можливої структури карамелі:

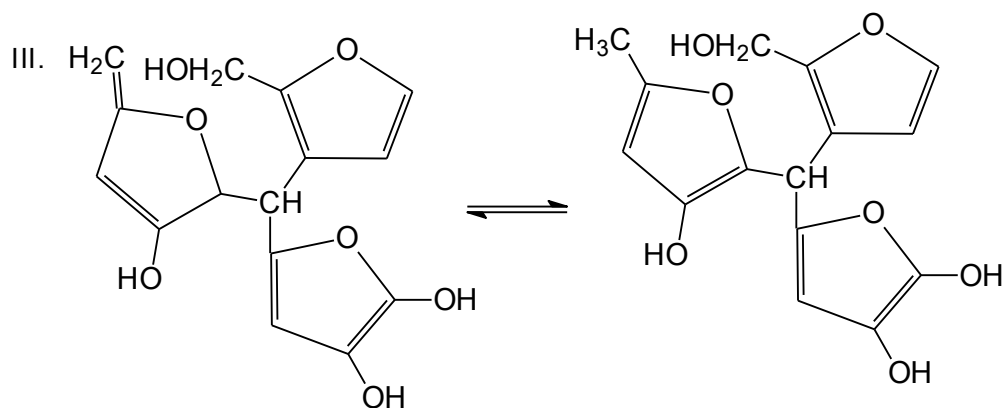
а) із ланцюга зі спряженими подвійними зв'язками: у такій структурі усі фуранові цикли сполучені через атом кисню, атом кисню та метиленову групу або ж через саму метиленову групу:



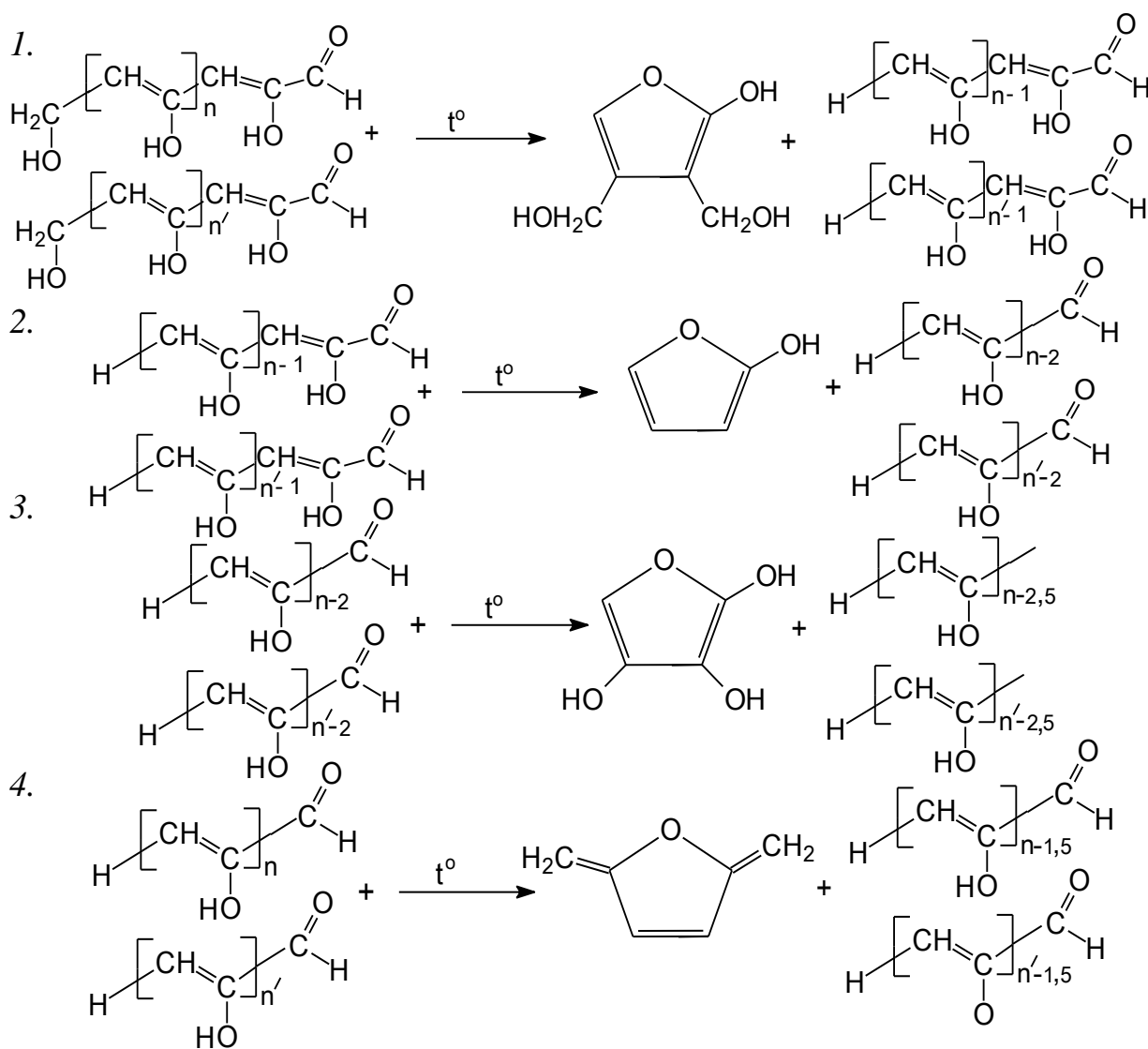


Інші можливі продукти зі структурою, наближеною до карамелізованої:

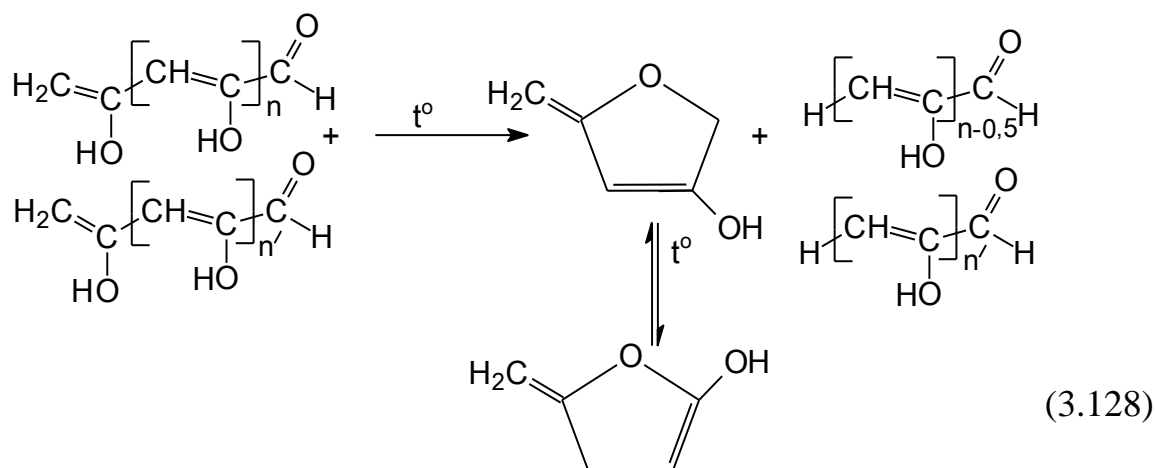




б) із двох ланцюгів зі спряженими подвійними зв'язками: тут у кінцевій структурі фуранові цикли сполучені між собою через атом кисню або через атом кисню з метиленовою групою.



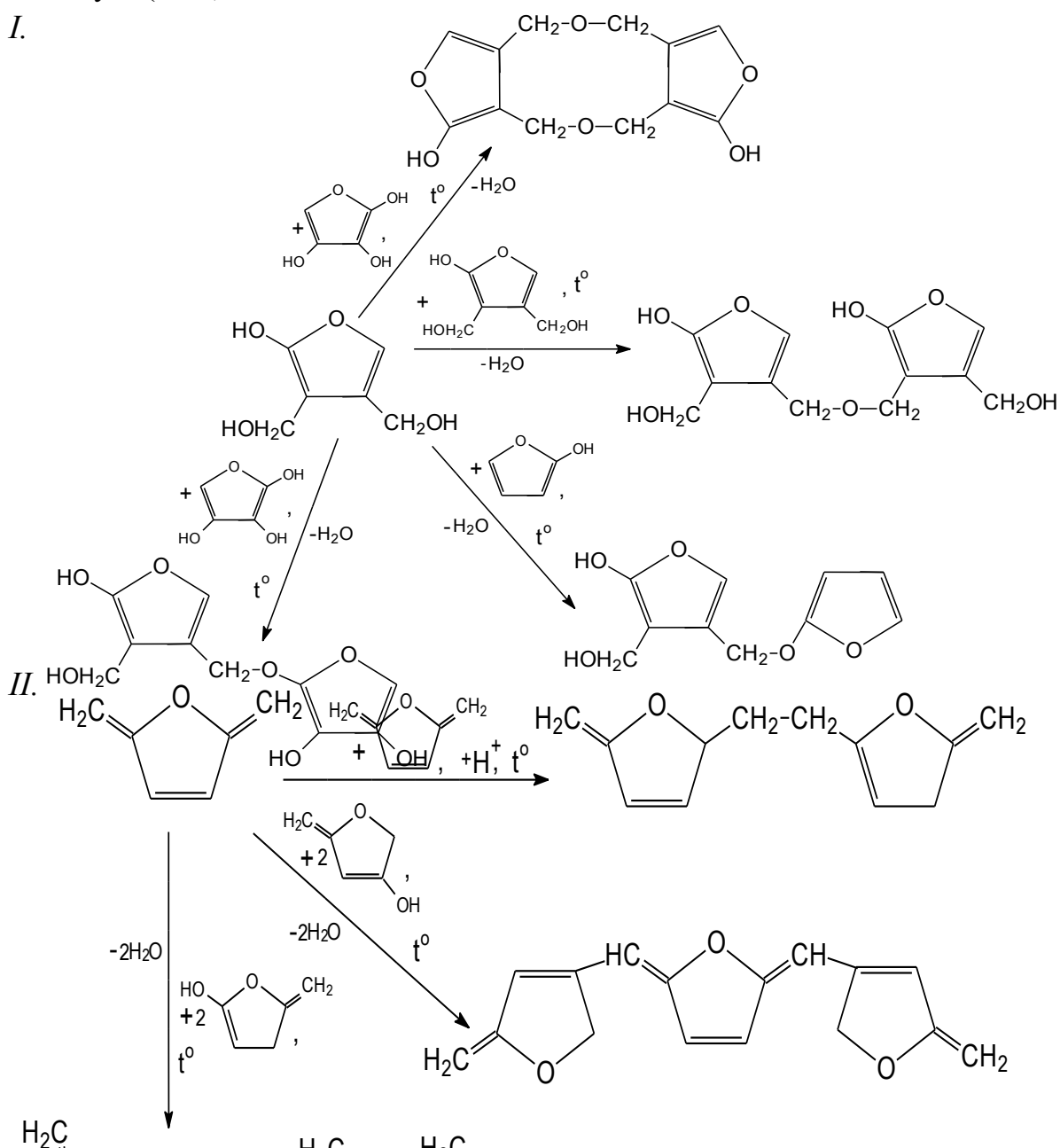
Інший варіант перетворення:



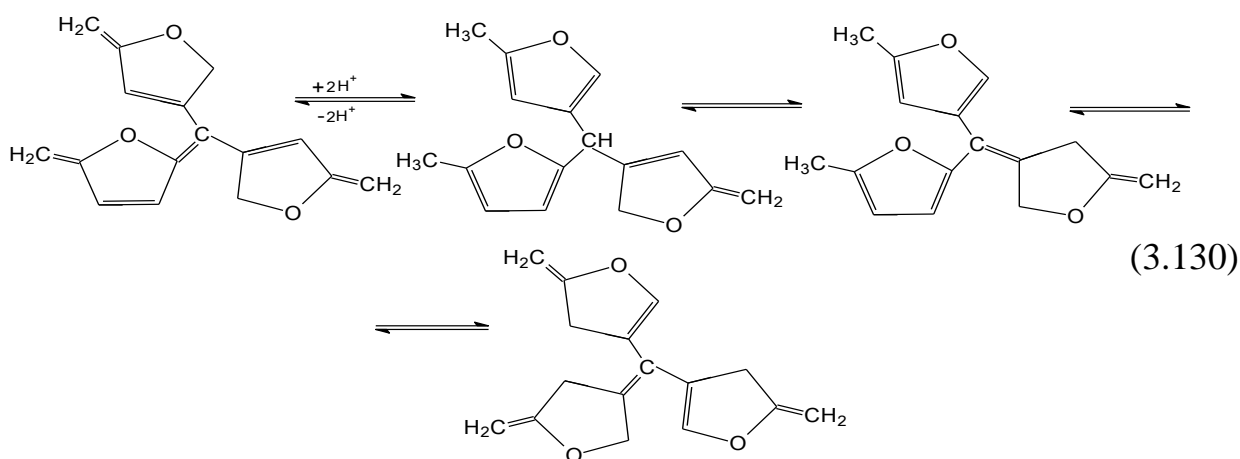
Варіанти сполучення між собою фуранових циклів з утворенням різних карамелізованих структур: у такій карамелізованій структурі фуранові цикли сполучаються через групи =CH-, -CH₂-CH₂- або ж через 4-х заміщений атом вуглецю (=C=) без участі атомів кисню (3.17).

У кислому [H⁺] середовищі можливе переміщення кратного зв'язку по молекулі (3.18).

I.

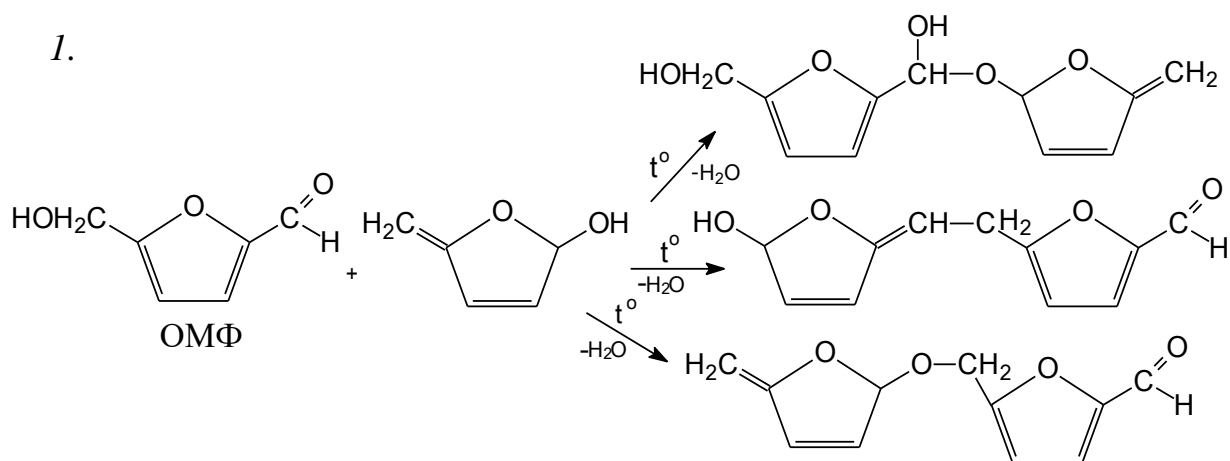


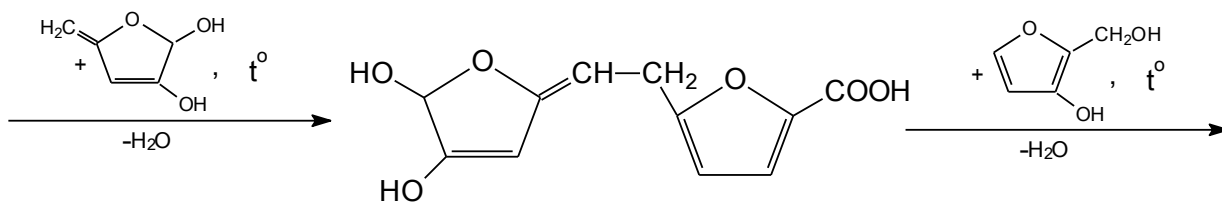
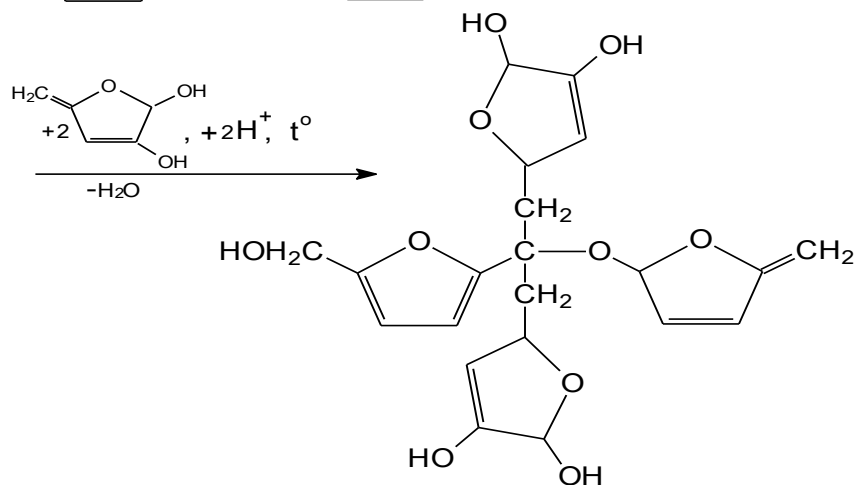
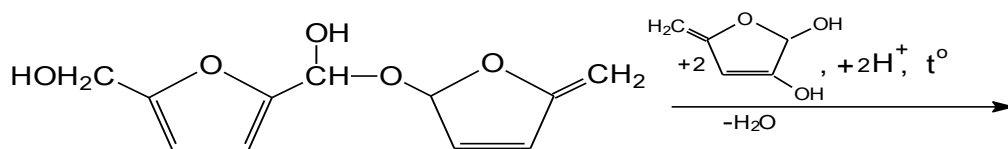
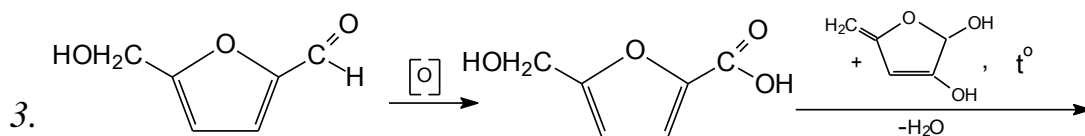
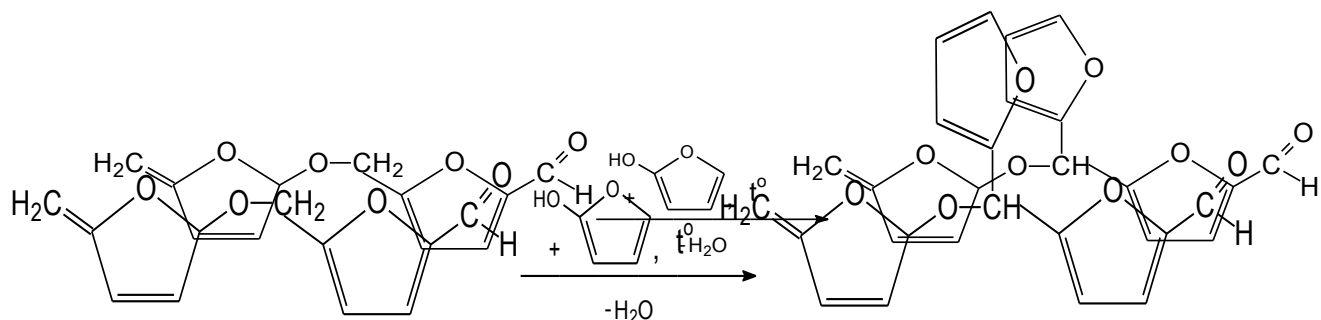
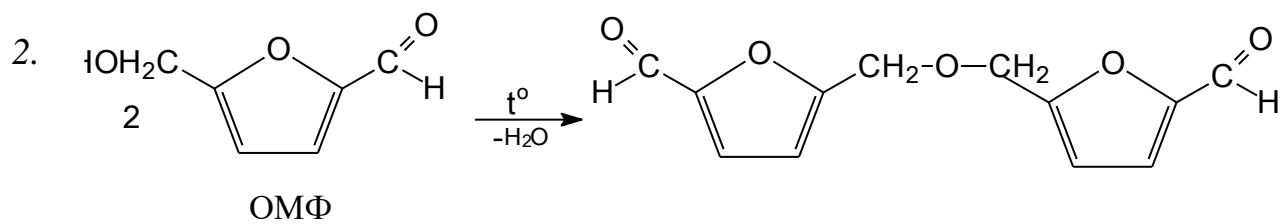
У випадку, якщо цикли, що сполучені одинарним зв'язком з 4-х заміщеним ат. С, мають можливість обертатися, що може бути утруднене просторовими чинника, об'ємом замісників (3.129)



в) утворення карамелізованої структури із структури ОМФ (оксиметилфурфурулу), що є теоретичним у випадку часткового збереження структури ОМФ:

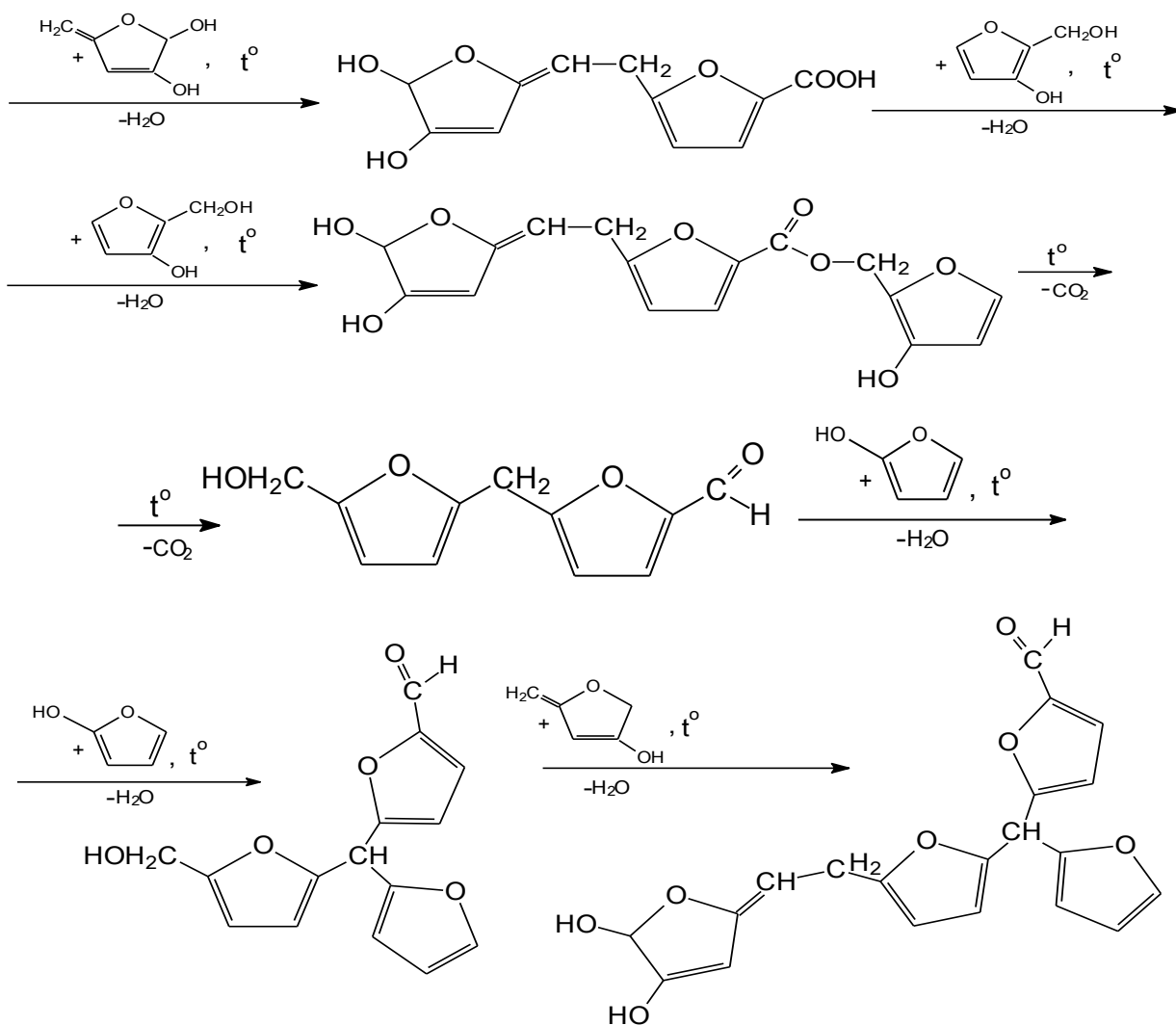
- через взаємодію ОМФ із попередньо утвореними сполуками





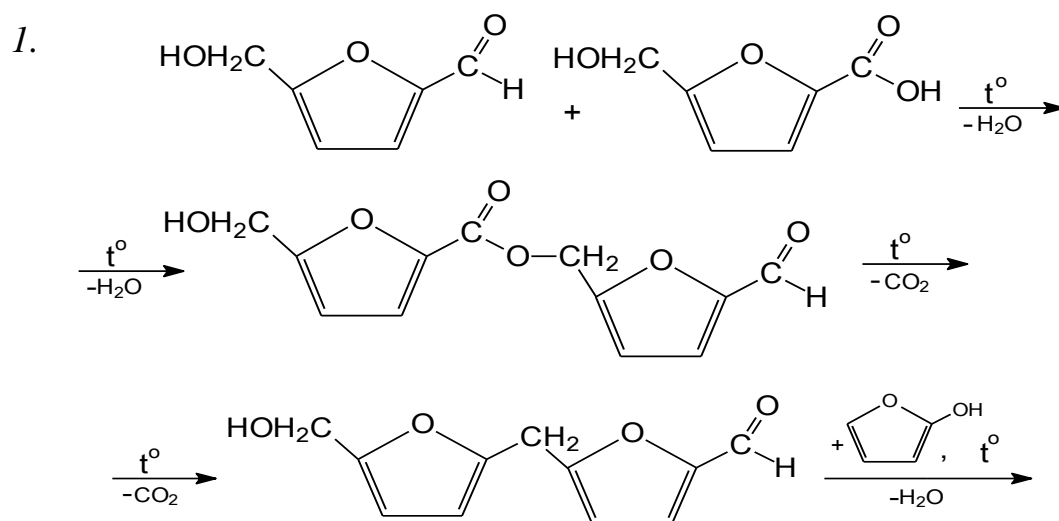
4.

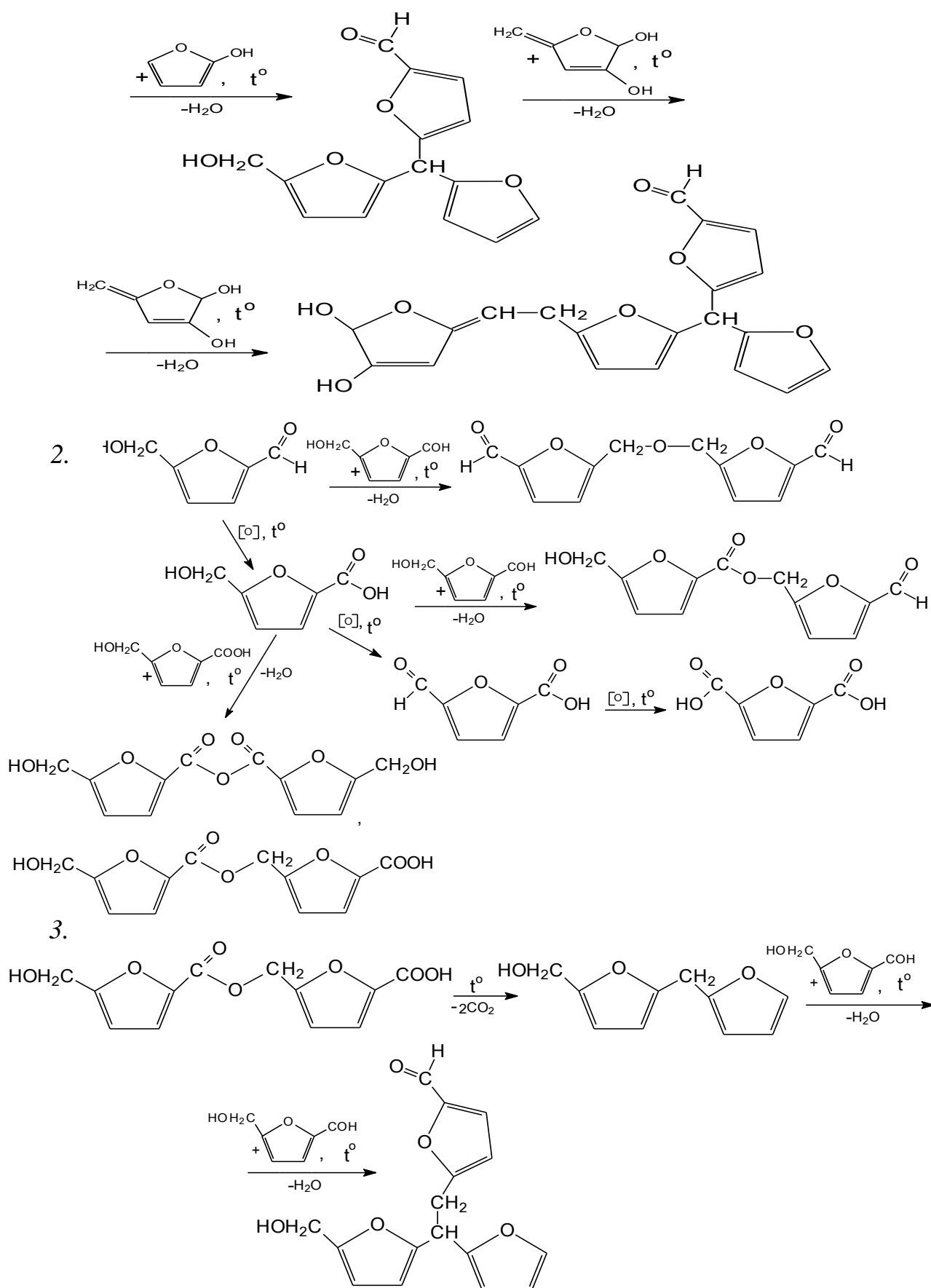
(3.131)



(3.132)

- із самого ОМФ, з участю попередньоутворених сполук та без них





розчинність збільшується. У результаті отримуємо прозорий жовтий розчин ($D \approx 1,43$) з середньою в'язкістю (43,1 с) (рис.3.4).

Карамелізацію одержаного розчину здійснюємо нагріванням у термостійкій склянці при перемішуванні. Температура при цьому не має перевищувати 105-107 °С. За цих умов циклічна структура сахарози зберігається, відбувається сполучення окремих молекул сахарози шляхом дегідратації по гідроксогрупах, також можливим є часткове окиснення гідроксиметильних відгалужень. Нагрівання здійснюємо на електричній плитці протягом 15-20 хв. Виходячи з різниці мас розчину до та після карамелізації, визначаємо втрату води і, відповідно, склад одержаного карамелізованого розчину. У розглянутому випадку його в'язкість збільшується у 2 рази (92-93 с). У своїй структурі він містить молекули розчинника (води).

При сушці карамелізованих розчинів сахарози до порошкоподібного стану втрачається до 17-20 % води відносно її вмісту у карамелі. Зокрема, у випадку поетапної сушки 74,55 % карамелізованого розчину під вакуумом при 50-51 °С отримано порошок, що містить 92,18 % сахарози та 7,82 % води. А у випадку 83,15 % карамелі порошків містить 93,88 % сахарози та 3,12 % води. Аналогічним способом можна отримати сухі порошкоподібні композиції, що є більш зручними у використанні [39].

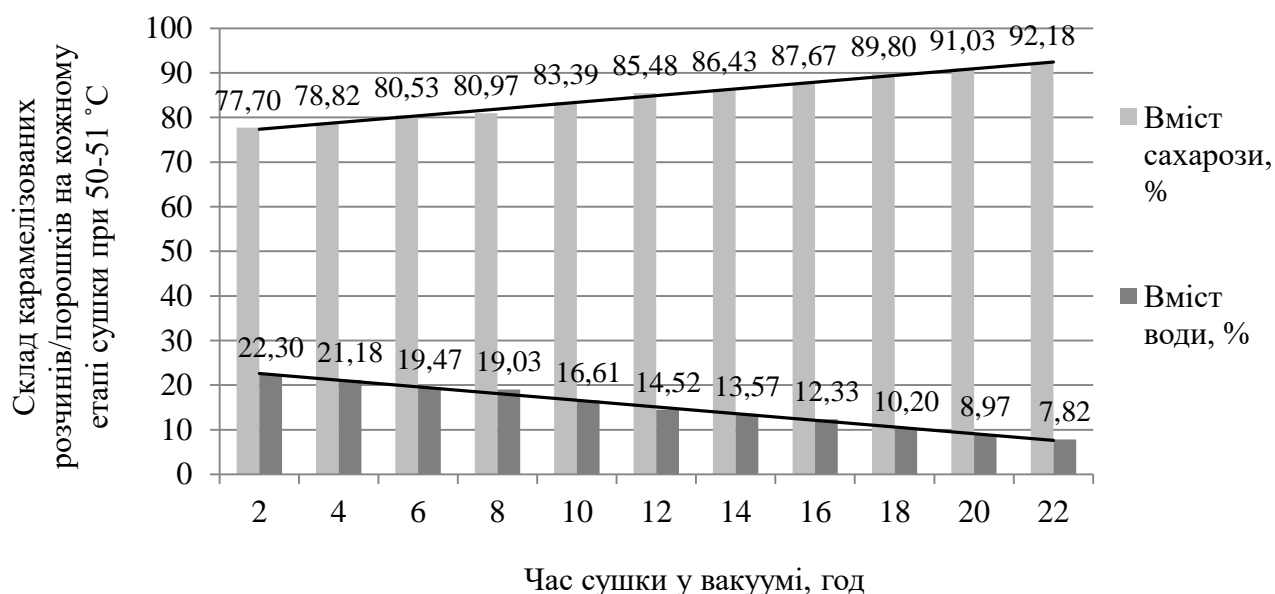


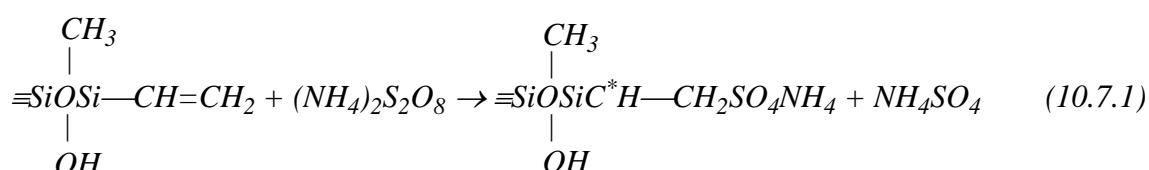
Рис. 3.1. Зміна відсоткового вмісту карамелізованих розчинів сахарози та композиції на її основі на кожному етапі вакуум-сушки

3.4. Механізм реакції привитої сополімеризації вінілхлориду на поверхні активованого кремнезему

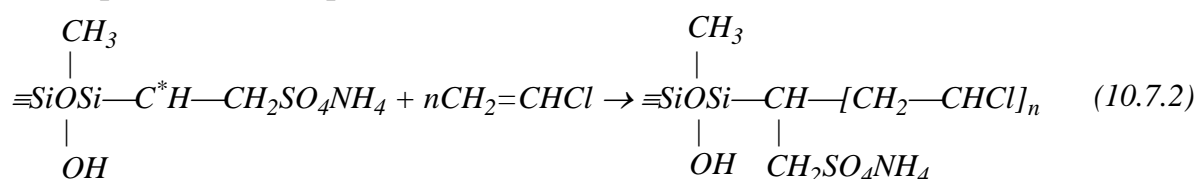
Процес привитої полімеризації вінілхлориду на поверхні кремнеземів, що містять активні групи, у присутності ініціаторів був досліджений авторами в режимах емульсійної й газофазної полімеризації ВХ [11].

Механізм взаємодії-прививки ВХ до вінільних груп метилвінілаеросилу-МВА в присутності ініціатора-персульфату амонію в процесі полімеризації ВХ можна подати за такою схемою.

Ініціювання:



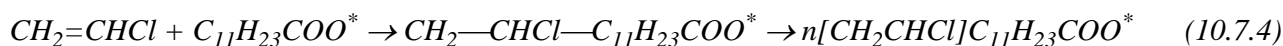
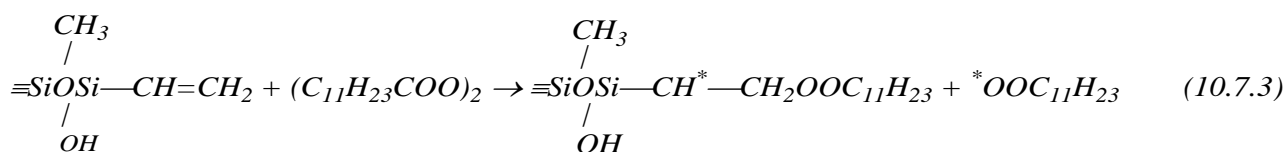
Привита полімеризація ВХ на МВА:



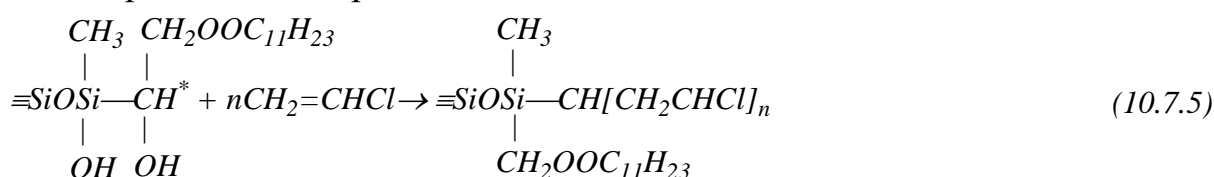
Привита полімеризація ВХ із газової й рідкої фази на поверхні МВА в присутності перекису лаурилу приводить до одержання більш розгалуженого полімеру й гомополімеру ПВХ.

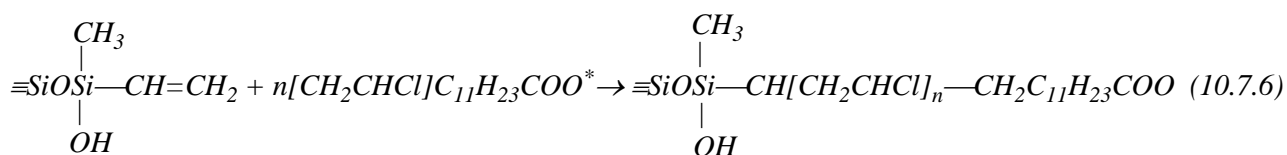
Механізм полімеризації можна подати схемою:

Ініціювання:



Привита полімеризація ВХ на МВА:





Таким чином, прививка ПВХ на поверхні МВА з пероксидом лаурилу може проходити за двома механізмами: шляхом розкриття ненасичених вінільних груп на поверхні аеросилу під час ініціювання, а також передачі ланцюга макроадикала ПВХ на поверхню МВА.

У результаті проведених досліджень було показано, що в результаті введення наповнювача (МВА) у мономер (ВХ) на стадії емульсійної полімеризації можна у 2–3 рази збільшити вміст наповнювачів у отриманому ПВХ (рис.10.1), порівняно з механічним змішуванням компонентів. При цьому стабільність латексу ПВХ не погіршується, а збільшення в'язкості можна знизити введенням додаткової кількості емульгатора. Це явище зв'язане з тим, що під час полімеризаційного наповнення частинки кремнезему-МВА розміром ($d_{\text{сер}} = 0,02$ мкм) входять у латексні частинки, каплі ВХ і надмолекулярні утворення глобули ПВХ ($d_{\text{сер}} = 1$ мкм), які формуються в процесі емульсійної полімеризації ВХ. Тому введення до 30% МВА мало впливає на характеристики латексу ПВХ (рис. 10.1, крива 2). У разі механічного змішування латексу ПВХ і МВА частинки наповнювача розміщуються на границі розподілу фаз, адсорбційно взаємодіючи з інгредієнтами латексу й спричиняють загущення, дестабілізацію й коагуляцію латексу ПВХ уже за невеликих кількостей наповнювача (10–15%) (рис.10.1, крива 1).

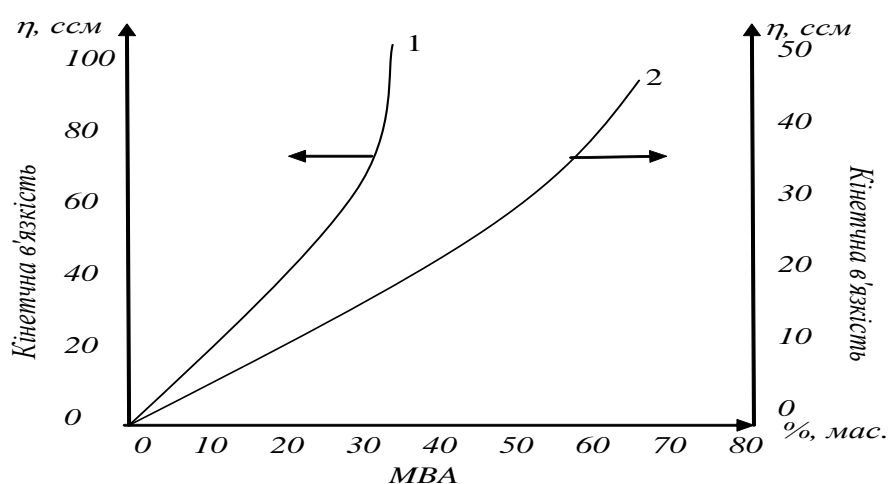


Рис. 10.1 Залежність кінетичної в'язкості η латексу ПВХ від процентного вмісту наповнювача: 1-механічна суміш латексу ПВХ і МВА; 2-суміш латексу ПВХ, отримана в результаті полімеризації ВХ у присутності наповнювача, метилвінілаеросилу-МВА

Кінетику емульсійного процесу привитої полімеризації ВХ на поверхні МВА досліджували залежно від кількості введеного перед полімеризацією наповнювача – МВА. Кінетичні параметри цього процесу подані в таблиці 1. Для порівняння були розраховані кінетичні параметри емульсійної полімеризації ВХ без наповнювача. Як видно, введення 5–15 % МВА збільшує швидкість привитої полімеризації ВХ порівняно з гомополімеризацією ВХ без наповнювача.

Зміна швидкості полімеризації ВХ у присутності МВА пов'язана з розміщенням частинок кремнезему в краплях мономера й міцелах ($\alpha_{\text{сер}}=0,1-0,8$ мкм) і закріпленням, прививкою утворених макрорадикалів на поверхні МВА, у результаті передачі ланцюга на наповнювач і збільшення кількості активних центрів.

У такому разі процес полімеризації протікає на поверхні частинок МВА, які є центрами полімеризації, як це має місце під час введення в середовище затравочного латексу, при цьому трохи понижується енергія активації процесу. Збільшення вмісту МВА вище 5–15% зв'язане з переходом надлишку наповнювача з дисперсної фази-ВХ у дисперсне середовище – воду, у кінцевому результаті зменшує діючу концентрацію ініціатора й емульгатора в результаті адсорбції їх на поверхні МВА, що знижує швидкість ініціювання й дестабілізує систему.

Таблиця 10.2.

Кінетичні параметри емульсійної полімеризації ВХ у присутності МВА*

Вміст МВА, %	Порядок реакції по ВХ	Константа швидкості полімеризації ВХ за різних температур ($\times 10^3$, л/моль \cdot хв)				Швидкість ініціювання	Енергія активації (кДж/моль)
		54	57	62	68		
0	1	0,55	0,68	1,01	1,13	1,0	110
5	0,4	1,0	1,3	1,72	1,98	1,79	85
10	0,5	0,75	0,91	1,18	1,32	1,19	87
15	0,6	0,66	0,86	1,12	1,23	1,107	100
20	0,4	0,69	0,93	1,09	1,32	0,95	100
30	0,1	0,72	0,98	1,21	1,42	0,89	102
60	0,0	0,66	0,87	1,02	1,21	0,78	100

концентрація емульгатора (E-30) = 4,75%, ініціатора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ = 0,03%; водний модуль $\text{H}_2\text{O}:\text{ВХ}$ = 1:1.

Таким чином, спосіб привитої полімеризації дає можливість одержувати різноманітні полімерні композиційні матеріали з неорганічною складовою, що розширює сферу використання різних ВМС і надає їм покращені різноманітні фізико-механічні властивості, термостійкість і хімічну стабільність та інші спеціальні властивості.

РОЗДІЛ 4. ПРИКЛАДИ ТИПОВИХ ЗАВДАНЬ З МЕХАНІЗМІВ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

1. Характерна особливість будови органічних сполук - наявність зв'язків між атомами Карбону. Основні типи зв'язків в органічних сполуках; П σ - та π -зв'язки.
2. Взаємодія валентних електронів (кон'югація). Полярність зв'язків.
3. Індуктивний та мезомерний взаємний вплив атомів та груп атомів в молекулах органічних сполук.
4. Поняття про ізомери. Ізомерія. Типи ізомерії органічних сполук: структурна та просторова.
5. Типи хімічних реакцій. Загальні уявлення про механізми органічних реакцій.
3. Будова речовини та основні фактори, що визначають механізм реакції.
7. Енергетика та кінетика реакції.
8. Швидкість реакції та вільна енергія активації. Кінетичний та термодинамічний контроль.
9. Методи дослідження механізмів: ідентифікація проміжних та кінцевих продуктів, кінетичні докази, ізотопні ефекти, стереохімічні докази.
10. Розчинники та їх роль в хімічних реакціях.
11. Загальні уявлення про міжмолекулярні взаємодії в розчинах. Кількісні параметри полярності розчинників.
12. Реакції заміщення. Нуклеофільне заміщення біля насиченого атома вуглецю. Кінетика та механізм реакції. Стереохімія заміщення.
13. Механізми мономолекулярного та біномолекулярного нуклеофільного заміщення (SN_1 та SN_2). Конкуренція механізмів. Вплив природи розчинника, будови субстрату, природи вступних та відхідних груп на механізм реакції. Участь сусідніх груп.
14. Механізм SN_1 . Нуклеофільне заміщення в ароматичних сполуках.
15. Механізм заміщення SN_1 . Механізм заміщення в активованих ароматичних структурах.
13. Комплекси Мейзенгеймера.
17. Заміщення атомів водню. Ариновий механізм заміщення. Іон-радикальний механізм заміщення. Електрофільне заміщення в ароматичних сполуках та комплекси.

18. Приклади електрофільного заміщення водню: нітрування, галогенування, сульфування, ацилювання, алкілювання, гідрокси-, аміно- та хлоралкілювання, нітрозування та азосполучення.
19. Орієнтація реакції замісниками I та II роду.
20. Фактори парціальних швидкостей та селективність реакції. Співвідношення орто- та пара-ізомерів. Іпсо-заміщення. Кінетичний та термодинамічний контроль реакції.
21. Механізми реакцій приєднання. Електрофільне приєднання до кратного зв'язку. Вплив замісників на швидкість приєднання. Орієнтація приєднання. Приклади електрофільного приєднання галогенів, галогеноводнів, гіпогалогенітів, води, карбокатионів. Реакції гідроксилювання, гідрогенації та озонолізу.
22. Електрофільне приєднання до супряжених дієнів. Механізм нуклеофільного приєднання до кратного зв'язку. Ціанетилювання. Реакція Михаеля.
23. Нуклеофільне приєднання до супряженої системи кратних зв'язків.
24. Реакції по карбонільній групі. Приклади приєднання до карбонільної групи спиртів, тіолів, ціановодню, HSO_3^- , гідрид-іону.
25. Реакція Мейсрвейна-Понндорфа. Реакція Канніцаро.
23. Ацилоїнова конденсація.
27. Приклади реакцій приєднання-відщеплення.
28. Реакції з похідними аміаку.
29. Гідроліз естерів.
30. Приєднання нуклеофілів з вуглецевим центром.
31. Взаємодія з металорганічними сполуками.
32. Приєднання ацетилід-іонів.
33. Альдольна конденсація.
34. Приєднання нітроалканів.
35. Реакція Перкіна. Реакція Кневенагеля та Штоббе.
33. Складноєфірна конденсація Клайзена.
37. Бензоїнова конденсація.
38. Бензилове перегрупування.
39. Реакція Віттіга.
40. Стереоселективність реакцій приєднання до карбонільної групи.
41. Реакції елімінації. 1,2-Елімінація: механізми E1, E1cB та E2. Стереохімія процесів елімінації. Орієнтація елімінації за механізмом E2. Правила Зайцева

та Гофмана. Приклади реакцій елімінації. Конкуренція реакцій елімінації та заміщення. Вплив активуючих груп.

42. 1,1-Елімінація. Піролітична син-елімінація.

43. Перегрупування карбокатионів та інші секстетні перегрупування.

44. Методи утворення карбокатионів: гетеролітичний розпад, приєднання катионів до нейтральних молекул, утворення шляхом розпаду інших карбокатионів.

45. Стабільність і структура карбокатионів. Перегрупування карбокатионів без зміни вуглецевого скелету. Алільні перегрупування. Перегрупування зі зміною вуглецевого скелету: неопентильне, пінаколінове, перегрупування Вольфа. Секстетні перегрупування азотовмісних та кисневмісних сполук.

43. Реакції Гофмана, Курціуса, Лоссена, Шмідта. Перегрупування Бекмана.

47. Окислення кетонів за Байсром-Вілігером.

48. Перегрупування пероксидів.

49. Реакції карбаніонів. Утворення, конфігурація та стабілізація карбаніонів. Таутомерні перетворення. Реакції приєднання та елімінації: карбоксилювання і декарбоксилювання. Приклади реакцій заміщення ж дейтеро-водневий обмін, реакція Раймера-Тімана.

50. Перегрупування карбаніонів. Реакції окислення.

51. Радикали та їх реакції. Методи утворення вільних радикалів: фотоліз, термоліз, окислювально-відновні реакції. Просторова будова й стабільність радикалів. Приклади реакцій приєднання: взаємодія з галогенами та бромоводнем. Вінільна полімеризація. Реакції заміщення ж галогенування, автоокислення, ароматичне заміщення. Перегрупування вільних радикалів.

52. Реакції, що контролюються симетрією. Симетрія орбіталей. Електроциклічні реакції. Реакції циклоприєднання. Реакція Дільса-Альдера. Реакції 1,3-біполярного приєднання. Сигматропні перегрупування. Зсуви атомів водню. Зсуви замісників, що містять атоми вуглецю. Кількісна оцінка впливу замісників на рівноважні процеси.

53. Загальні уявлення про кореляційний аналіз. Кореляційні рівняння Гаммета. Множинність -констант замісників.

54. Механізми окремих типів біохімічних реакцій.

55. Ферменти та їх комплекси - обов'язкові учасники більшості біохімічних перетворень. Висока ефективність та специфічність ферментативного каталізу, її причини. Принципи ферментативного каталізу.

53. Поняття про активний центр ферменту. Фермент-субстратні комплекси. Кінетика ферментативного каталізу. Модель Міхаеліса-Ментен.

57. Охарактеризуйте основні способи та механізми утилізації та переробки хлорорганічних відходів виробництва хлорвмісних сполук.
58. Перчисліть основні промислові викиди виробництва вінілхлориду, дихлоретану та інших галогенопохідних.
59. Опишіть механізм виробництва 1,2-дихлоретану стадії прямого хлорування етилену.
60. Опишіть технологічний механізм виробництва 1,2-дихлоретану і шляхом окислювального хлорування етилену.
61. Опишіть технологічний механізм виробництва вінілхлориду і шляхом високотемпературного піролізу 1.2-ДХЄ..
62. Опишіть інші механізми технології переробки хлорорганічних відходів.
63. Висвітліть властивості продуктів переробки хлорорганічних відходів.
64. Опишіть відомі методи утилізації хлорорганічних відходів та інших високотоксичних речовин.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 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 інтелектуал. власності МОН України.
 2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 834 с.
 3. Несмеянов А. Н. Начала органической химии : в 2 кн. / Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. – М. ; Л. : Химия, 1939–1970. – Т. 1. – 333 с.; Т. 2. – 824 с.
 4. Робертс Дж. Основы органической химии : в 2 ч. / Робертс Дж., Кассерио М. – М. : Мир, 1978. – Ч. 1. – 842 с.; Ч. 2. – 888 с.
 5. Терней А. Современная органическая химия : в 2 ч. / А. Терней. – М. : Мир, 1981. –Т. 1. – 378 с.; Т. 2. – 351 с.
 6. Моррисон Р. Органическая химия / Моррисон Р., Бойд Р. – М. : Мир, 1974.– 1132 с.
 7. Марч Дж. Органическая химия : в 4 т. / Дж. Марч. – М. : Мир, 1987–1988. – Т.1. – 381 с.; Т. 2. – 504 с.; Т. 3. – 459 с.; Т. 4. – 438 с.
 8. Днепровский А.С. Теоретические основы органической химии / Днепровский А.С., Темникова Т.И. – Л. : Химия, 1991.– 530 с.
 9. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс.– М. ; Х., 1991.– 447 с.
 10. Нейланд О. Я. Органическая химия / О. Я. Нейланд. – М. : Высш. шк. 1990.– 751 с.
 11. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1992. – 503 с.
 12. Краснов К. С. Молекулы и химическая связь / К. С. Краснов. – М. : Высш. шк., 1977. – 280 с.
 13. Киприанов А. И. Введение в электронную теорию органических соединений / А. И. Киприанов. – К. : Наук. думка, 1935. – 179 с.
 14. Соколов В. И. Введение в теоретическую стереохимию / В. И. Соколов. – М. : Наука, 1979.– 243 с.
 15. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии / А. Е. Чичибабин // ГНТЧ. Хим. лит. – М., 1933. – Т. I–II. – 909 с.
 16. Петров А. А. Органическая химия / Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т. – М. : Высш. шк., 1973. – 308 с.

17. Дрюк В.Г. Курс органической химии / Дрюк В. Г., Малиновский М. С. – К. : Высш. шк., 1987. – 400 с.
18. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1992. – 213 с.
19. Гауптман З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ренен. – М. ; Х., 1979. – 831 с.
20. Кнулянец А. И. Реакции и методы исследования органических соединений / А. И. Кнулянец. – М. : Химия, 1983. – 173 с.
21. Курта С.А. Хімія та технологія високомолекулярних речовин : навчально-методичний посібник / Курта С.А., Курганський В.С. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2003. – 132 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008 р.).
22. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 132 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25395 від 20.08.2008 р.).
23. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2009 р. – 232 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30573 від 08.10.2009 р.).
24. 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.
24. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 295 с.
25. Постійний технологічний регламент цеху по виробництву вінілхлориду. Виконання “Фрідріх Уде” і АТ “Хімінтерінженірінг” В-35/95, 1991–1995. м. Калуш Івано-Франківська обл., ВАТ “Оріана”. – 125 с.
26. Трегер Ю.А., Гужновская Т.Д. Интенсификация хлорорганических производств // Высокоэффективные каталитические системы. Химия. – М., 1989.
27. Измерение содержания диоксинов в остатках летучей золы из печей для сжигания отходов. Ward D. B., Lee P. H., Nasserzadeh V. Measurement of dioxins in waste incinerator fly as residues and their destruction by sintering // Solid Waste Technol. and Manag., 2002, 28, №1, С. 9–15.
28. Дмитриев В. И. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – №38. – 1988. – С.586.
29. Ayres R. U. // J. Industrial Ecology, №2, 1998, С. 91.

- 30.Абрамова В. И., Крашенникова А. А. Переработка, использование и уничтожение отходов в производстве хлорорганических продуктов. – М.: НИИТЭХИМ, 1977.
- 31.Треггер Ю.А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – №30. – 1985. – С. 242.
- 32.Мальцева А.С., Фролов Ю.Е., Розловский А.И. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. – №27. – 1982. – С.7.
- 33.Баширова С.Г., Савчук А.М., Соловьева Т.А., Либман В.Я. Химическая промышленность. – №2. – 1990. – С.81.
- 34.Муганлинский Ф.Ф., Треггер Ю.А., Люшин М.М. Химия и технология галогенорганических соединений. – М.: Химия, 1991.
- 35.Небезпечні відходи. Спалювання в клінкерних та випалювальних печах / О.П.Мантуло, І.М.Новиков, Ю.М.Сидоренко та ін. // Хімічна промисловість України. – №6. – 2004. – С. 41–43.
- 36.Сидоренко Ю.Н., Мантуло А.П., Цурган А.А. Глубокое окисление хлоруглеводородов в присутствии известняка // Докл. АН УССР. Серия Б: Геологические, химические и биологические науки. – К., 1982. – №10. – С.46–48.
- 37.Сидоренко Ю.Н., Мантуло А.П. // Хим. технология. – 1985. – №2. – С.14–15.
- 38.Ковальчук О.В., Сербін В.В. Дослідження процесу переробки непридатних пестицидів термічним методом // Збірник наукових праць “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин. Міжнародна науково-практична конференція”. – Черкаси, 2004. – С.210–211.
- 39.Экологически чистая технология переработки ТБО / М.Г.Васильев, И.П.Иванов, Б.М.Лапшин, В.А.Чернорот и др. Научно-исследовательский инженерный центр “КРИСТАЛЛ” / Сборник инвестиционных предложений I Международного инвестиционного конгресса “Новейшие технологии в системе интегральных процессов территорий стран АТР”, 30 мая – 2 июня 2000 г. Координационный Совет Международного Конгресса территорий стран АТР. – Владивосток: Дальневосточная государственная морская академия, 2000. – 276 с.
- 40.Патент Российской Федерации № 2087820 опубл. 17. 11. 1987.
- 41.Патент Российской Федерации № 2111275 опубл. 16. 07. 1996.
- 42.Патент Российской Федерации № 1819434А3 опубл. 17. 11. 1987.
- 43.Патент Российской Федерации № 21009215 опубл. 11. 01. 1995.
- 44.Патент Российской Федерации № 2122155 опубл. 25. 06. 1997.
- 45.Авторское Свидетельство СССР № 303860 СССР, Реф.Журн.Химии, 1975, Реф.16Н30П.
- 46.Патент ФРН № 1920848, 1969, Р.Ж.Х, 1974, Реф. 17Н30П.
- 47.Патент Англії № 1174583, 1969, Р.Ж.Х, 1976, Реф. 2Н13П.
- 48.Патент Англії №1250894, 1969, Р.Ж.Х, 1972, Реф. 8Н12П.
- 49.Патент Швейцарії №481012, 1969.

50. Сжигание отходов с концентрированной подачей кислорода для разрушения или отделения вредных веществ. *Abfallverbrennung mit Konzentriertem Sauerstoff unter Zerstörung bzw Abtrennung der Schadstoffe / Ringel H. // Chem. – Ind. – Techn. – 1992, №9. – С.791–792.*
51. Диоксины в окружающей среде. Докл. Межведомственной рабочей группы по полихлорированным дибензо-пара-диоксинам (ПХДД) и полихлорированным дибензо-фуранам (ПХДФ). Научный доклад по загрязнению №27. – Лондон, 1989.
52. Вредные вещества в промышленности. Органические вещества. – Изд. 7-е / Под общ. ред. Н.В.Лазарева и Э.Н.Левиной. – Л.: Химия, 1976. – Т. 1. – 592 с; Т. 2. – 624 с.
53. Современные состояния исследований в области контроля за диоксинами. Такэнака Махао. *Seifuti daijesuto = Safety and Health Dig.* 2001. – 47, №5. – С.27–37.
54. Федоров Л.А. В Уфе знают про диоксины // Проблемы химической безопасности. Химия и жизнь. Сообщение UCS-INFO 819, 4 января 2001.
55. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. – М.: Наука, 1993. – 266 с.
56. Воздушная и невоздушная эмиссия полихлорированных дибензо-пара-диоксинов и дибензофуранов / И.Р.Хасанова, Ф.Ф.Хизбуллин, Л.Н.Чернова и др. // Башкирский экологический вестник. – 1999, №4. – С.39–43.
57. Печь для сжигания хлорорганических отходов. Pierre L. *Des dechets chlores pour amortir l'incinerateur // Usine nouv.* – 1991. – №2338. – С.100.
58. Копорев О.А., Занавескин Л.Н. Переработка жидких отходов хлорорганических производств методом каталитического окисления. // Успехи в химии и химической технологии: Тез. докл. 15 Междунар. конференции молодых ученых по химии и химической технологии “МКХТ-2001”. – М., 2001. – Т. 15, Вып. 4; М.: Изд-во РХТУ, 2001. – С.106–109.
59. Утилизация связанного хлора из компонентов отходов производства хлорорганических продуктов / М.А.Гликин, Д.А.Кутакова, В.В.Семиборода и др. // Тез. докл. “2-й Международный конгресс по управлению отходами Вэйст-Тэк-2001” (Москва, 5–8 июня 2001) . – М.: СИБИКО Инт., 2001. – С.180–181.
60. Новый катализатор для процессов окисления хлорсодержащих органических соединений. Kim Dae-Chul, Ihm Son-Ki. *Application of spinel-type cobalt chromite as a novel catalyst for combustion of chlorinated organic pollutants // Environ. Sci. and Technol.* – 2001, 35, №1. – С.222–226.
61. Конорев О.А. Реактор для окисления хлорорганических отходов в псевдосжиженном слое катализатора. Автореф. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук: 2003. – М.: Московский государственный университет инженерной экологии, 2003. – С.15.
62. Химическое окисление хлорорганических соединений перекисью водорода в присутствии песка. Ravl Kumar Jeseoph X., Gurol Mirat D. *Chemical*

oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand // *Environ. Sci. and Technol.* – 1994. – 28, №3. – С.394–400.

63. Авторское Свидетельство СССР № 695685, Бюлл. изобр., №41, 20. 1979.
64. Авторское Свидетельство СССР № 556830, Бюлл. изобр., №17, 23. 1977.
65. Чухаджян Г.А., Бабаян Н.Т. Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена // Инструкция НПО “Наирит”. – Ереван, 1980. – С.155, 156, 179.
66. Авторское Свидетельство СССР №114120, Бюлл. изобр. №27, 1988.
67. S.Kohjiya., Y. Imoto., S. Yatashita. *Polymer J.*, //vol.18, №3, 1986, p.203-210.
68. Авторское Свидетельство СССР №303860, Реф.Журн.Химии, 1975, Реф.16Н30П
69. Khaliullin A. K., Trofimova K. S., Voronkov M. G. *Phosphorus, Sulfur and Silicon.* – 153–154, 1999. – С. 421.
70. Гидрогенолиз полихлорорганических соединений в присутствии биметаллических катализаторов / В.И.Симагина, И.В.Стойнова, А.Г.Генцлер и др. // Тез. докл. 4 Всероссийского симпозиума по органической химии “Органическая химия – упадок или возрождение?” (теплоход Москва–Углич, 5–7 июля 2003). – М.: Cambridge Corporation, 2003. – С.142.
69. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А. Способ утилизации хлоруглеводородов и их смесей на Ni- и Co- содержащих катализаторах // Региональный научно-практический семинар “Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности” (Казань, 26–28 ноября, 2002). – Казань: Уни-ПРЕСС, 2002. – С. 118.
70. Процесс переработки хлорорганических отходов в производстве хлорбензола / В.А.Аверьянов, Л.Н.Занавескин, С.А.Попов // Химия и химические продукты: Тез. докл. Отчетной конференции Российского химико-технологического университета (Москва, 2001). – М.: Изд-во РХТУ, 2002. – С.58.
71. Термический гидрогенолиз галоидированных органических соединений. Louw Robert, Milder Peter. Gas-phase and activated carbon mediated thermal hydrogenolysis of halogenated organics // *J. Environ Sci. and Health A.* – 1990, – 25, №5. – С.555–569.
72. Технология аммиачного восстановления хлорсодержащих веществ / А.Д.Зорин, Е.Н.Каратаев, Л.В.Степанова и др. (НИИ Химии ИНГУ) // Тез. докл. Междунар. симпозиума “Контроль и реабилитация окружающей среды” (Томск, 17–19 июня, 1998). – Томск, 1998. – С.182.
73. Дубовой Л.И., Адитайс Э.Р., Берлин Э.Р., Трегер Ю.А. // *Химическая промышленность.* – 1982. – №11. – С.18–19.
74. Мазанко А.Ф., Антонов В.Н., Рожков В.И., Заликин А.А. // *Химическая промышленность.* – 1986. – №5. – С.272–275.
75. Мальцева А.С., Фролов Ю.Е., Жарова Н.Н., Розловский А.И. // *Химическая промышленность.* – 1984. – №1. – С.19–22.

76. Курта С.А., Закржевський О.Ю., Курта О.С. Екологічна ресурсосберігаюча технологія сумісної утилізації хлорорганічних та сульфідовмісних відходів // Матеріали наук. практ конференції “Екологічні проблеми промислових підприємств і перспективи їх вирішення в рамках співробітництва з Євросоюзом” (Україна, м.Поляна Закарп. обл., 19–23 лютого 2007 р.). – К.: Знання, 2007. – С.70–71.
77. Курта С.А., Закржевський О.Ю., Скакун П.Т., Курта О.С. Спосіб утилізації хлорорганічних відходів. МПК C07C17/25, C07C21/00. Патент України на корисну модель №21838 від 10.04.2007 р. Бюл.№4
78. Курта С.А., Закржевський О.Ю., Хабер М.В., Курта М.С. Заявка на патент України на винахід “Спосіб виділення вінілхлориду та вініліденхлориду з хлорорганічних відходів лужним дегідрохлоруванням” №a2006 03302 від 27.03.2006.
79. Патент України на корисну модель “Спосіб переробки хлорорганічних відходів шляхом співполімеризації продуктів, їх дегідрохлорування з ненасиченими мономерами в присутності каталізаторів” №24612 / Курта С.А., Закржевський О.Ю., Скакун П.Т., Курта О.С. МПК C08G 11/02. опуб. 10.07.2007 р. Б.№10,2007 р.
80. Способ разложения хлорированных ароматических вредных веществ с помощью слизевых грибков. Патент ФРГ № 4115351. 0; опубл. 12. 11. 92.
81. Эффективная для окружающей среды очистка отходящего воздуха от хлоруглеводородов с помощью биофильтров. Buser M. O Koeffiziente Reinigung von Chlorkohlenwasserstoffen aus Abluft mit Hilfe eines adaptierten Bio-Tricklingfilters // Chem. Ing. – Techn., 2002, 74, №5. – С.632.
82. Ризнич И. И., Томили А. М. Результаты опытно-фильтрационных работ по локализации ореола загрязнения подземных вод хлорорганическими отходами // Материалы 2-й Республиканской научно-практической конференции “Проблемы захоронения промотходов” (Саратов, 17–20 сентября, 2001). – Саратов: Научн. книга, 2001. – С.84.
83. Жигалин А.Д. К вопросу о захоронении высокотоксичных и радиоактивных отходов // Материалы международной конференции “Екологія северных территорий России. Проблемы, прогноз ситуации, пути развития, решения” (Архангельск, 17–22 июня, 2002). – Архангельськ: Изд-во Института экологических проблем Севера УРО РАН, 2002. – С.134–137.
84. Вивчення властивостей ХОВ з виробництва 1,2-дихлоретану / С.А.Курта, О.Ю.Закржевський // Вісник Прикарпатського університету. – Івано-Франківськ, 2004. – Вип.IV. – С.47–49.
85. Kurta S., Zakrzhevsky A. / Utilization of the chlororganic waste by the method polymerization of there // III Polish-Ukrainian Conference “Polymers of special applications”, Radom, Poland, 2004, p. 9.
86. Закржевський О., Курта С.А. Дослідження процесу ректифікації хлорорганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду //

Восточно-европейский журнал передовых технологий. // №6/3(24) 2006 р. – С.41–45.

87. Курта С.А., Закржевський О.Ю. Технологічні особливості переробки хлорорганічних відходів шляхом їх сополімеризації з ненасиченою фракцією C_5-C_9 , Курта М.С. // Східно-Європейський журнал передових технологій, 2007.
88. Воронов М.Г., Татарова Л.А., Трофимова К.С., Верхозина Е.Н., Халиуллин А.К. Переработка промышленных хлор- и серосодержащих отходов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – 9 (№3). – С.393–403
89. Закржевский А.Ю., Курта С.А. Получение тиоколоподобных полимеров из хлороорганических отходов производства 1,2-дихлорэтана. // Тези доп. III Всеукраїнської конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Харків, 2005. – С.42.
90. Курта С.А., Закржевський О.Ю. Вивчення сумісної утилізації сірковмісних і хлорорганічних відходів // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ, 2006. – №2. – С.158–161.
91. Курта С.А., Закржевський О.Ю., Хабер М.В., Курта О.С. Хлорорганічні відходи, синтез та властивості сірковмісних полімерів на їхній основі // Хімічна промисловість України. – 2007. – №1(78) . – С.49–55.
92. Патент України на корисну модель “Спосіб утилізації хлорорганічних відходів” / Курта С.А., Закржевський О.Ю., Скакун П. Т., Курта О.С., №2138, МКП С07С17/25,21/00, заяв. 28.08. 2006, опуб.10.04.2007 р., Бюл.№7.2007 р.
93. Халиуллин А. К., Султангареев Р. Г., Халиуллина О. А. и др. // Журнал органической химии. – 1994. – №30. – С.1825.
94. Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков. – М: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. – С.487–488.
95. Синтетический каучук / Под. ред. И.В.Гармонова. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983. – С.472–474.
96. Пат. 52922703 США, МКИ В 01 J23/72, В 01 J 23/78. Катализатор и процесс для оксихлорирования этилена до этилендихлорида / Young George H., Cowler Joseph A., Johnston Victor J., The Geon Co. – №920721; Заявл. 28.07.92; Опубл. 08.03.94 // Химия РЖ. - 9 Л 85 П.
97. K. Freudenberg & A.C. Nash (eds). Constitution and Biosynthesis of Lignin. — Berlin: Springer-Verlag, 1968.
98. Дятлова К. Д. Микробные препараты в растениеводстве // Сросовский Образовательный журнал. – 2001. – № 5. – с. 17–22.
99. Козак Н. Полісахарид ксантан: свойства и потенциал применения. Экоиндустрия. [Електронний ресурс] // Режим доступу: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1705

100. Jaffrey G. Southwick, Hoosung Lee, Alexander M. Jameson, and John Blackwell. Self-Association of xanthan in aqueous solvent-systems // Carbohydrate Research. – 1980. – Vol. 84. – p. 287–295.
101. O. Struminska, S. Kurta, L. Shevchuk, S. Ivanyshyn. Biopolymers for Seed Presowing Treatment // Chemistry and Chemical Technology. – Lviv: Publishing House of Lviv Politechnic National University, - 2014. - № 1(8) - p. 81-88.
102. Gamini A., De Bleijer J., Leute J. Physicochemical properties of aqueous solutions of xanthan: an NMR study // Carbohydr. Res. — 1991. — № 220. – p. 33-47
103. Струмінська О. О., Байляк М. М., Курта С. А. Мікробіологічні властивості природних плівкоутворювачів // Восточно-европейский журнал передовых технологий. — Харків: Технологічний Центр, - 2014. – 2/10 (68). - с. 34-40.
104. Панчук М. В., Шлапак Л. С., Курта С. А., Струмінська О. О. Виробництво та використання біополімерів – шлях до покращення екології довкілля // Науковий вісник ІФНТУНГ. – Івано-Франківськ - 2011. - № 4(30). – с. 92-101.
105. Карбоксиметилцелюлоза (целюлозогліколева кислота, КМЦ). [Електронний ресурс] // Режим доступу: http://www.plasma.com.ua/chemistry/chemistry/sodium_carboxymethyl_cellulose.html
106. Струмінська О.О., Байляк М.М., Курта С.А. Мікробіологічний аналіз природних плівкоутворювачів в агрохімії та їх властивості // Збірник наукових праць міжнародної конференції «Наука та сучасність: виклики XXI століття» (31.01.14). – Київ: Центр наукових публікацій, - 2014. – Частина II. – с. 118-122.
107. Струмінська О.О., Курта С.А., Куцела О.Я. Використання біополімерних композицій для агрохімічної технології передпосівної обробки насіння // Агроекологічний журнал. – Київ – 2013. - № 4. – с. 74-78
108. Жогло Ф., Возняк В., Попович В., Богдан Я. Допоміжні речовини та їх застосування в технології лікарських форм. — Львів: Центр Європи, 1996. – 96 с.
109. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. – К.:Наукова думка,1981. - 288 с.
110. Курта С.А. Взаимодействие хлористого винила с поверхностью дисперсных окислов: Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук. Спец. 02.00.16-химия и технология композиционных материалов.С.А.Курта. - Львов, 1988. - 22 с.

КУРТА Сергій Андрійович

МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ
Підручник для вищих навчальних закладів

В авторській редакції

Підп. до друку 14.05.2020. Формат 30x84/13. Папір офсет.
Гарнітура “Times New Roman”.146 ст. Ум. друк. арк. 7,0.
Тираж 300 пр. Зам. № 33.

ISBN _____

Видавець і виготовлювач
Видавництво Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
73018, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери, 1,
тел. 71-53-22, e-mail: vdvcit@pu.if.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 2718 від 12.12.2003



Курта Сергій Андрійович

Академік АТН України, доктор технічних наук, професор кафедри хімії Факультету природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», м. Івано-Франківськ, Україна.

ОСВІТА

1977 — Інженер хімік-технолог, диплом №В-1308279 18.03.1977 за спеціальністю хімія і технологія основного органічного та нафтохімічного синтезу, Львівський політехнічний інститут, м. Львів, Україна.

1988 — Кандидат технічних наук диплом Н№109440 18.02.1988 р., м. Москва ІХФ АН СРСР за спеціальністю 02.00.13 "Хімія і технологія полімерних композиційних матеріалів" на Спеціалізованій вченій раді Д.002.23.05,

2003 - доктор філософії диплом ТН№109440 від 04.12.2003р..

2002 - доцент кафедри хімії, (агестар ДЦ №003494, від 23.12.2002 р., протокол №5/2-Д 23.12.2002)

2015 - доктор технічних наук за спеціальністю 05.17.04.-хімія і технологія продуктів органічного синтезу

2018 - професор, в області хімії і хіміної технології України.

ПРОФЕСІЙНІ ДОСЯГНЕННЯ

1977–1981 - аспірант, ІФХ і Інституту хімії поверхні НАН України в м. Києві

1979-1988 - інженер-хімік-технолог Калузького експериментального заводу Інституту хімії-поверхні НАН України.

1988 -2003—завідувач сектором центральної лабораторії виробничого об'єднання «Хлорвініл» м.Калуш.

1995 -2003— асистент кафедри хімії Прикарпатського національного університету, за сумісництвом.

2002-2008 — доцент кафедри хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

2008-2011— завідувач кафедри органічної та аналітичної хімії. Прикарпатського національного університету.

2011-2015 —заступник завідувача кафедри органічної і аналітичної хімії з наукової роботи.

2013- 2019 —професор кафедри хімії Прикарпатського нац. університету, за конкурсом.

2009-2012 — під керівництвом Курти С.А., як наукового керівника успішно захистилось 2 кандидати наук, (к.т.н.Микитин І.М. — 2009р., к.т.н.Закржевський О.Ю. — 2012р.), які були його аспірантами.

2003-2014 р. — період роботи в університеті Курта С.А. підготував і захистив в 2015 році докторську дисертацію по темі «Удосконалення технології виробництва хлористого вінілу» на спеціалізованій вченій раді 05.17.04—технологія продуктів органічного синтезу в університеті «Львівська політехніка» м. Львів.

2010-2011 рр. — керівник міжнародного н/д гранту з Китайською народною республікою, через МОН України, по темі «Стимулюючі полімерні плівкоутворюючі композиції для агрохімічної технології передпосівної обробки насіння».

2013-2015 р. — керівник міжнародного європейського гранту № 1101/127 CLAMROUA : «Контроль та аналіз чистоти повітря в Транскордонному регіоні Румунія Україна» .

ПРЕДМЕТИ, НАВЧАЛЬНІ ДИСЦИПЛІНИ ВИКЛАДАННЯ

1. Будова речовини
2. Органічна хімія
3. Хімія і технологія високомолекулярних сполук
4. Хімія і технологія хлорорганічних сполук
5. Наповнювачі і пігменти.
6. Амінопласти.
7. Хімія природних вуглеводів і полісахаридів.

ЗВАННЯ, НАГОРОДИ, ЧЛЕНСТВО

1988 — *Заслужений винахідник в СРСР (18 авторських свідоцтв СРСР, 10 патентів України (почесна медаль).*

1983-1987 — *Учасник ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській Атомній станції в 1983 році (почесна медаль за Чорнобиль).*

1983-2003 — *голова міськрайонної організації (м. Калуш) Спілки «Чорнобиль» України.*

2005-2003 - *Учасник і номінант конкурсу Американської асоціації «Хто є хто в науці і інженерії» США.*

2005 -2008- *Член-кореспондент Академії технологічних наук АТН України м. Київ, Україна.*

2008 — сьогодні *Академік АТН України м. Київ (диплом № 155 від 11.04.2008р.), в області нанотехнологій.*

НАУКОВІ ПУБЛІКАЦІЇ : 210 публікації наукових та навчально-методичних праць в тому числі 33 статті у фахових наукових виданнях України, Росії, Польщі та США (11 статей за кордоном по міжнародним науково метричним базам даних) , 18 авторських свідоцтв СРСР, 10-патентів України на винахід, 47 тез доповідей на міжнародних конференціях, 3 навчально-методичних посібників і 2-дві монографії, які захищені 4 свідоцтвами авторського права на твір в Україні. За темою докторської дисертаційної роботи опубліковані у 34 наукових працях: із них 1-одна монографія, 1-підручник для вищої школи, 4-навчально-методичні посібники, 2-статті в фахових виданнях, 3-патентів та 3- свідоцтва про реєстрацію авторського права на твір України, 22-тези доповідей на науково-технічних всеукраїнських та міжнародних конференціях.