

КУРТА С.А. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ 1. ЛЕКЦІЯ №2

МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

2.0. Загальна теорія механізмів органічних реакцій

2.1 Приклади механізмів реакцій

2.1.1. Механізм адитивного хлорування етилену в 1,2-дихлоретан

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

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

2.0. Загальна теорія механізмів органічних реакцій

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 періциклическими 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 перегрупування 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: S_N2- бімолекулярна реакція нуклеофільного заміщення; A_E1 – мономолекулярна реакція електрофільного приєднання.

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. 3.1), а найбільше значення має потрійний N≡N зв'язок з енергією 942 кДж·моль⁻¹.

Таблиця 3.1

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

Наведені дані енергій зв'язку дають можливість передбачити певний характер реакційної здатності сполук, що містять такі зв'язки. 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. 3.2).

Таблиця 3.2

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

Зв'язок	μ, D	Зв'язок	μ, D	Зв'язок	μ, D
H-C	0,4	C-Cl	1,47	C≡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

Як видно з таблиці, зв'язок C-H малополяризований, висока енергія зв'язку та низька поляризованість будуть зумовлювати його низьку реакційну здатність. 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.

2.1 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 перциклічним механізмом. Розглянемо приклади реакцій, які зустрічаються найбільш часто.

2.1.1 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 (потокom II) 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 сиченню реактора. Для обігріву реактора на нього по всій довжині намотана ніхромова електроспираль. Передбачений незалежний нагрів верхньої і нижньої зони реактора. Температура в реакторі контролюється за допомогою термопари (поз. 10) і реєструється на самописці універсального показуючого приладу термопарному 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 дрексель, заповнений водою (поз. 13), скидаються під витяжку.

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).

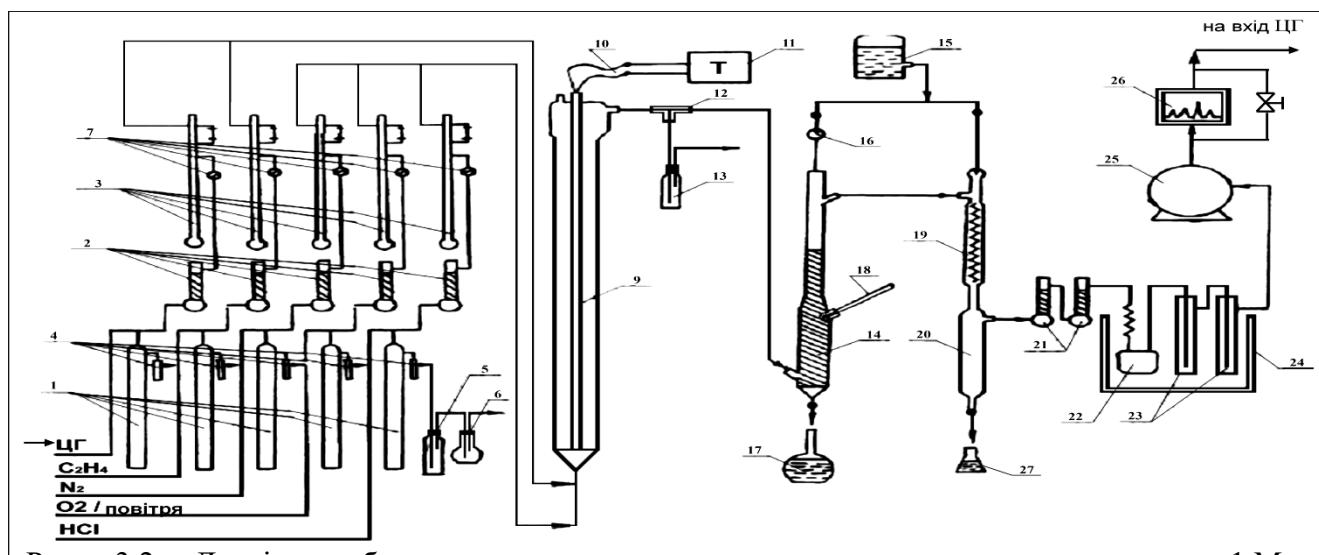


Рис. 3.2. Дослідно-лабораторна - установка окисного хлорування етилену 1.Моностати. 2.Осушувальні уловлювачі. 3. Ареометри. 4.Уловлювачі. 5.Поглинач з лугом. 6.Поглинач з водою. 7.Вентиль. 8.Пристрій для вимірювання тиску ВН-21. 9.Реактор. 10.Термопара. 11.Термопарний потенціометр постійного струму. 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.

Для запобігання конденсації хлорорганічних продуктів в гартувальній колоні температура води в ній підтримується в межах 80–90 °С, для чого передбачено зовнішній обігрів колони. електроспираль, 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 ділильній 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).

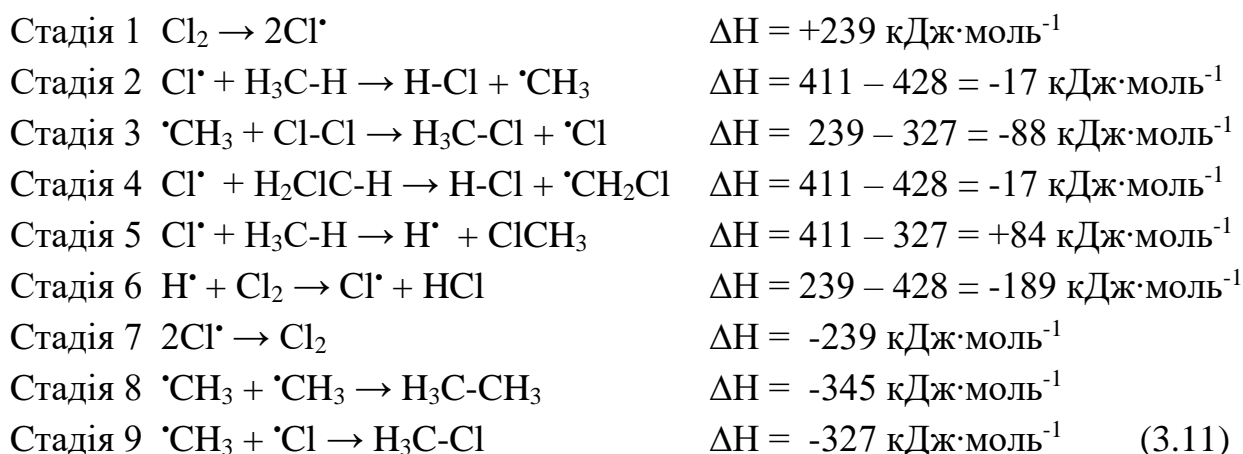
2.1.2. Механізм реакцій вільнорадикального заміщення метану

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. 3.1.



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 C-H у метані й утворюється новий зв'язок H-Cl. 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 чотирехлористого 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 кДж·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.

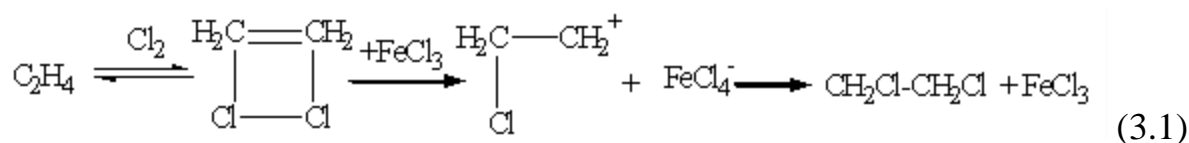
2.1.3. Механізм адитивного хлорування етилену в 1,2-дихлоретан

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

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

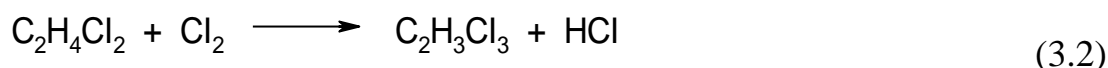
Процес хлорування етилену хлором у рідкій фазі здійснюється в присутності каталізатора, як правило, хлорного заліза, що вводиться в реакційну зону чи спеціально утворюється в результаті корозії стінок реактора.

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.



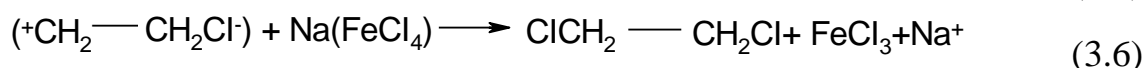
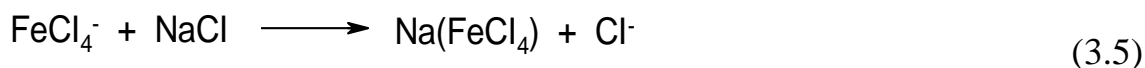
Крім цього, в незначних кількостях утворюються небажані побічні продукти: хлористий етилен, 1,1-дихлоретан, тетрахлоретан, тетрахлоретилен.

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.

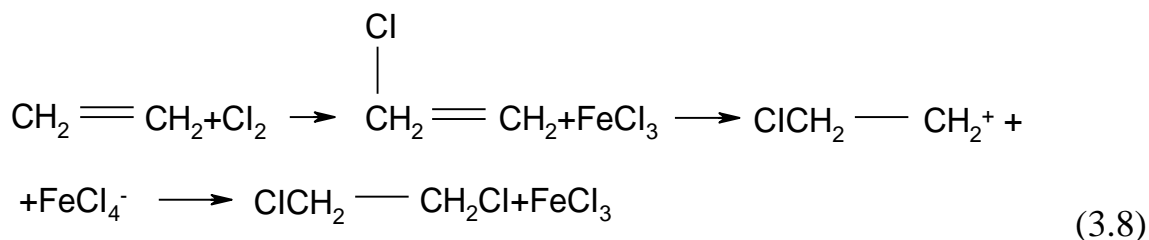
У процесі прямого хлорування етилену 1,2-дихлоретан одержують також [4] взаємодією етилену й хлору в середовищі рідкого 1,2-дихлоретану під тиском 3–4 бар і температурі 120–125 °С в присутності каталізатора – трихлористого заліза та промотора – хлористого натрію. При цьому проходять наступні реакції:





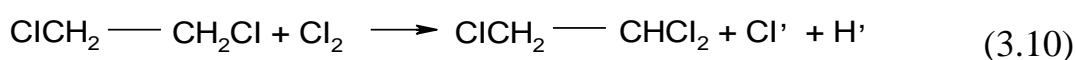
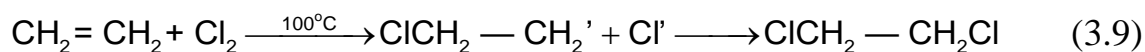
Механізм каталізуючої дії полягає в електрофільному приєднанні хлору до етилену з утворенням π і δ комплексів, а також в утворенні каталітичного комплексу між каталізатором і промотором. Таким чином хлористе залізо разом із хлористим натрієм є переносником іонів хлору в реакції приєднання. [2, с.25]

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):

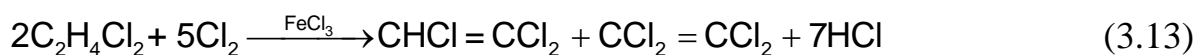


Можливий також іонний механізм заміщеного хлорування вже утвореного 1,2-дихлоретану в 1,1,2-трихлоретан:



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:

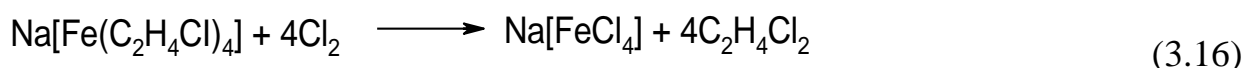
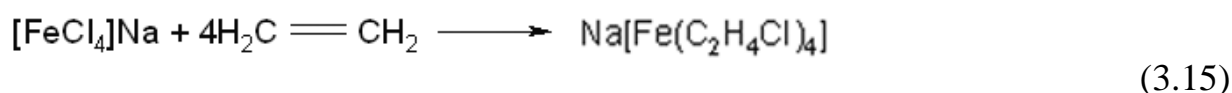


Їх ми знаходимо в продуктовому дихлоретані як побічні продукти основної реакції.

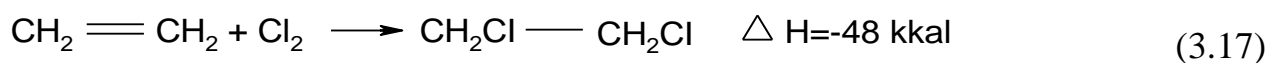
Автором даної книги запропонований новий механізм процесу прямого хлорування [17].

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

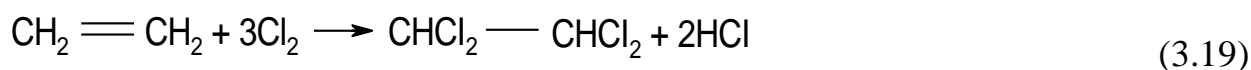
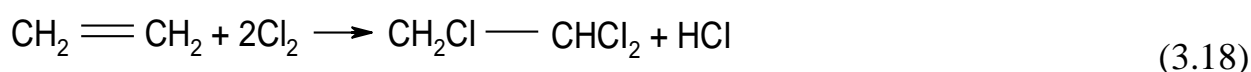
На відміну від раніше прийнятого механізму реакції приєднання хлору до етилену через каталітичний комплекс хлориду заліза (III), ми вважаємо, що на другому етапі хлорид заліза (III) переходить в FeCl_4^- , який стабілізується комплексом з хлористим натрієм $\text{Na}^+[\text{FeCl}_4]^-$. На другій стадії 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.

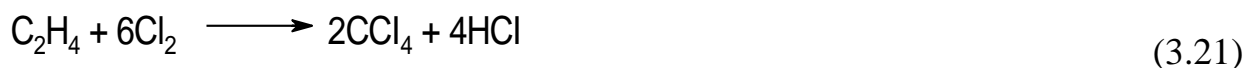


При отриманні дихлоретану взаємодією етилену з хлором у середовищі рідкого дихлоретану, який розчиняє обидва гази, реакція протікає фактично в гомогенному середовищі. Завдяки цьому досягається безпека процесу, тому що суміш газоподібних хлору і етилену вибухонебезпечна, і покращуються умови теплопередачі. 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 °С 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

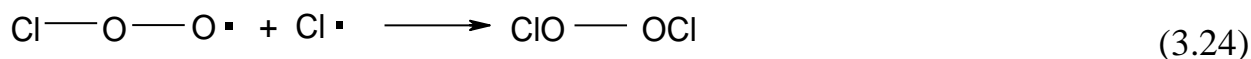
Назва продуктів	Температура реакції хлорування етилену		
	$t = -25$ °С,	$t = 0$ °С,	$t = +20$ °С,
	%	%	%
Дихлоретан	93	66	20
Трихлоретан	2	21	53
Тетрахлоретан	1	4	6
Вищі поліхлориди	3	4	13

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.

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

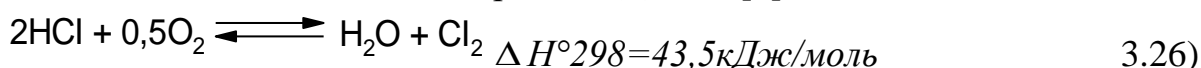
На даний час для процесу оксихлорування етилену застосовують каталізатор CuCl_2 , нанесений на мікросферичний, стійкий до стирання носій $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Нанесення активного каталізатора не викликає технологічних затруднень. Використовують носій – мікросферичний оксид алюмінію фірми “Харшоу”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

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

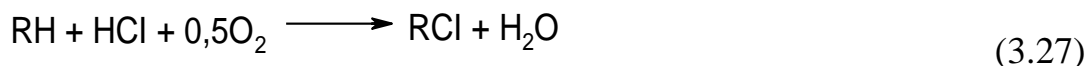
- 1) оксихлорування етилену в 1,2-дихлоретан,
- 2) розділення продуктів оксихлорування,
- 3) ректифікація 1,2-дихлоретану-сирцю.

Процес оксихлорування може проводитися в стаціонарному або псевдозрідженому 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 (оксихлорування), 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]:



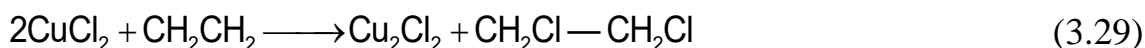
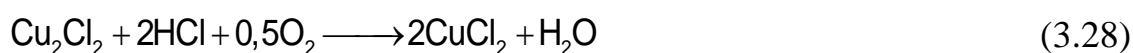
Вона зворотна й екзотермічна, внаслідок чого константа рівноваги падає при підвищенні температури. Каталізатори на основі хлоридів міді дозволяють здійснити її з великою швидкістю при 250–450 °С. В цих же умовах іде, як відомо, хлорування вуглеводнів, і при суміщенні обидвох реакцій в одному апараті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



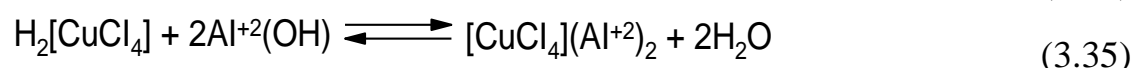
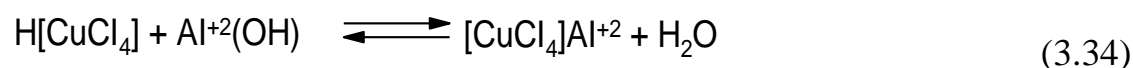
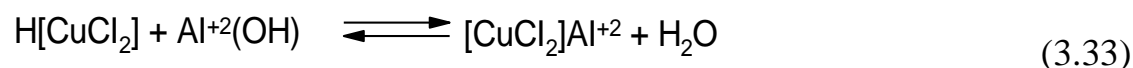
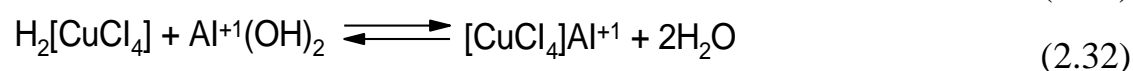
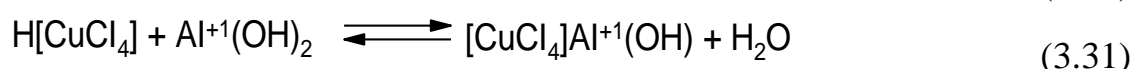
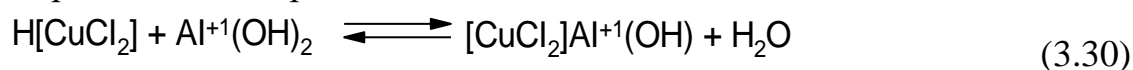
Крім цієї основної реакції, проходить побічне окислення вуглеводню киснем (горіння), гідроліз хлорпохідних водяною парою і дегідрохлорування. З цієї причини окислювальне хлорування можна використовувати лише для більш стабільних до побічних реакцій вуглеводнів і хлорпохідних, перш за все до етилену,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



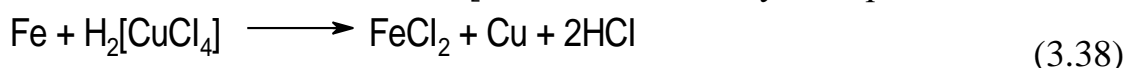
Можливість утворення вказаних комплексів представляється в такий спосіб. Відомо, що хлорид міді в концентрованих розчинах соляної кислоти утворює ди- і тетра- комплексний хлорид міді (реакції [7]).



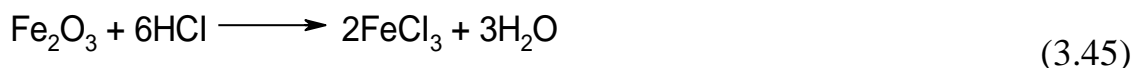
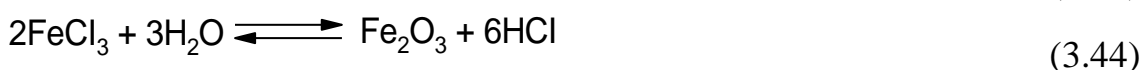
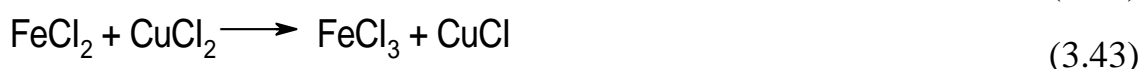
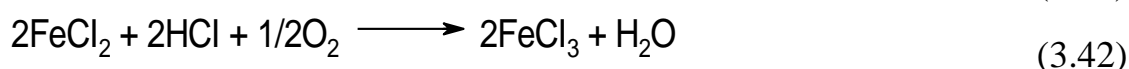
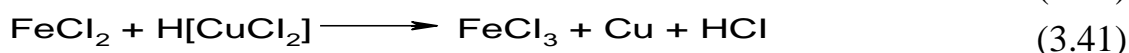
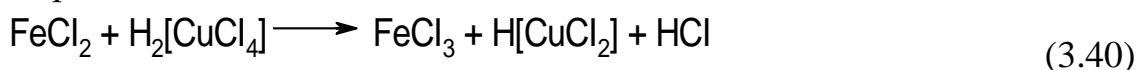
З літературних джерел відомо, що нанесення хлориду міді на поверхню $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводять із розчинів CuCl_2 у концентрованій соляній кислоті.[23]

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 змішувачів (охолодження й нагрівання) покриваються досить великим шаром металевої міді [9], яка, як ми вважаємо, відновлюється з $[\text{CuCl}_4]^{-2,-1}$ по наступних реакціях:

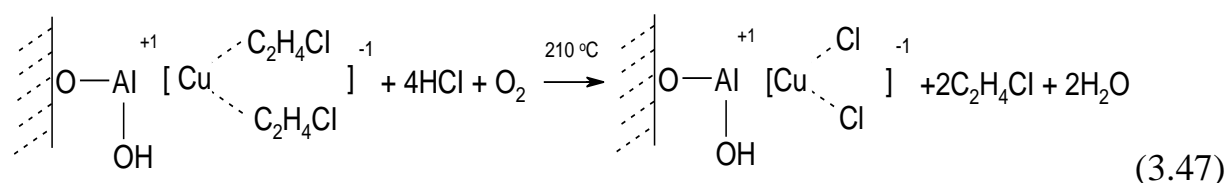
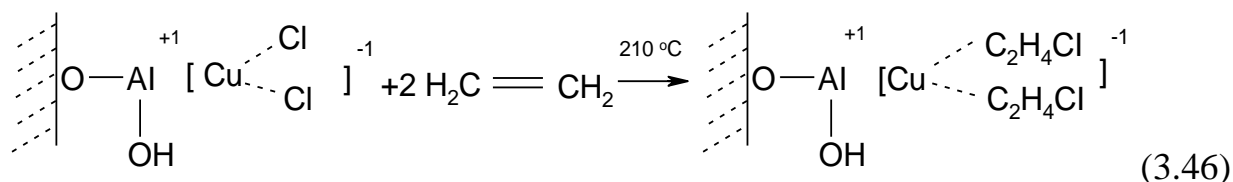


Це приводить відповідним чином до досить сильного забруднення каталізатора оксіхлорування хлоридами й оксидами заліза,



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.



вуглеводню. При часі контакту в реакторі 5–20 с, ступінь конверсії HC_1 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 HC_1 можна використовувати концентровану соляну кислоту, а при заміщувальному хлоруванні і хлор. В останньому випадку окисленню піддається HC_1 , 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 % O_2 , 3–5 % C_2H_4 , 25–55 % CO_2 , 0,5–3 % CO і решту складає азот).

2.2.1. 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.Е2, Е3, Е5 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.С1 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.Е1, і конденсат поступає у абшайдер поз.V1.

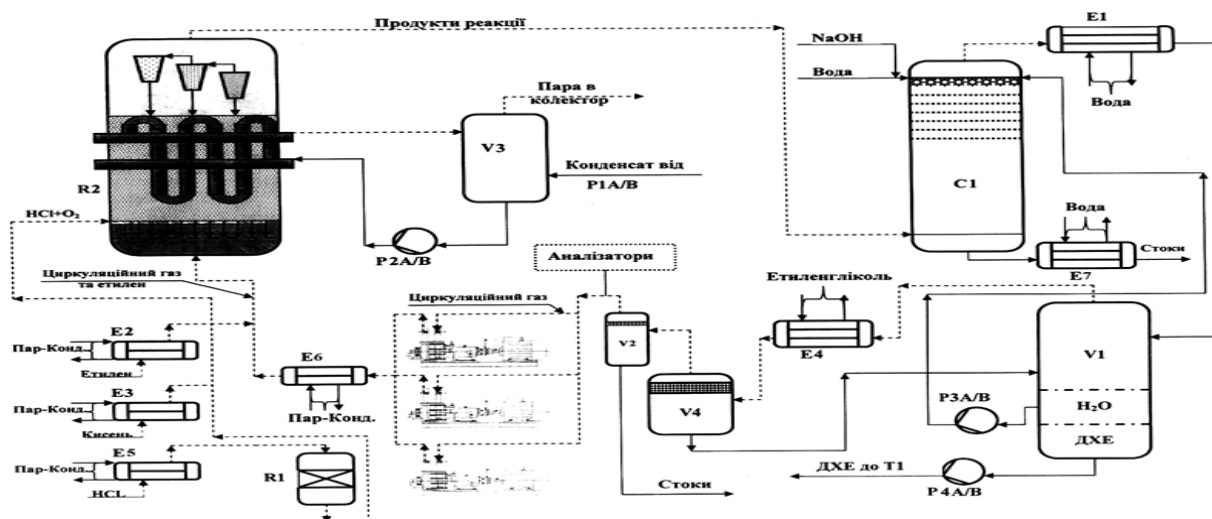


Рис 3.5. Промислова технологічна схема окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан з використанням кисню та циркуляцією абгазів процесу. (R1 – реактор гідрування; R2 – реактор

оксихлорування етилену; V1, V2, V4 – абшайдери; P1, P2, P3, P4 – насоси, С1– гартувальна колона; E1, E4, E7 – конденсатори; E2, E3, E5, E6 – підігрівачі; V3 – паровий барабан.)

Туди ж подається луг і вода для відмивки від утвореного в процесі окислювального хлорування за рахунок побічної реакції хлоралю 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 газы 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 газы 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 окислювального 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.

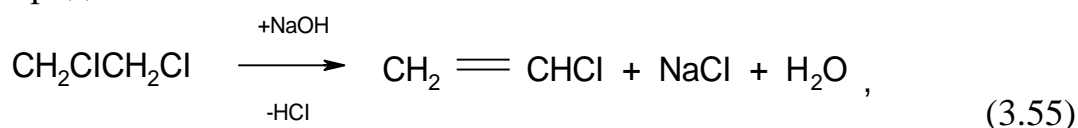
Це дозволить збільшити конверсію сировинних реагентів C_2H_4 , HCl, O_2 , та підвищити селективність процесу по виходу 1,2-ДХЕ і зменшити кількість побічних ХОВ.

Теоретична витрата основної сировини в кг на 1 т готового продукту 1,2-ДХЕ:

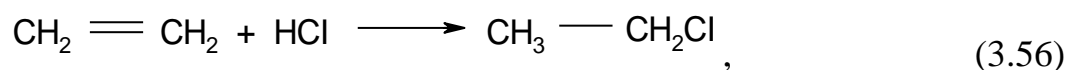
Етилен	283 кг	1 моль
Хлористий водень	737 кг	2 моль
Кисень	162 кг	0,5 моль

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.

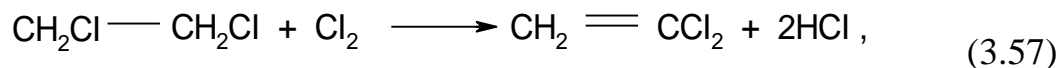
Домішки, що утворюються в технічному продукті при промисловому виробництві: вінілхлорид:



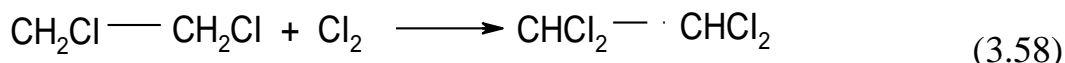
хлористий етил:



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		

Питання для самоконтролю

Механізми органічних реакцій.

1. Охарактеризуйте фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості 1,2-дихлоретану.
2. Які основні лабораторні способи одержання 1,2-дихлоретану.
3. Які основні промислові способи одержання 1,2-дихлоретану.
4. Опишіть технологію промислового виробництва 1,2ДХЕ прямими хлоруванням етилену.
5. Опишіть технологію промислового виробництва 1,2ДХЕ окислювальним хлоруванням етилену.
6. Опишіть механізм прямого хлорування етилену в 1,2-ДХЕ.
7. Приведіть механізм оксіхлорування хлорування етилену в 1,2-ДХЕ.
8. Наведіть приклади хімічних перетворень 1,2-дихлоретану.
9. Перелічіть області застосування 1,2-дихлоретану.
10. Висвітліть фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості 1,1,2-трихлоретану.
11. Наведіть приклади способів одержання 1,1,2-трихлоретану.
12. Опишіть хімічні властивості 1,1,2-трихлоретану.
13. Які основні області застосування 1,1,2-трихлоретану.
14. Розкрийте фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості 1,1,2,2-тетрахлоретану.
15. Наведіть приклади способів одержання 1,1,2,2-тетрахлоретану.
16. Які основні хімічні властивості 1,1,2,2-тетрахлоретану.
17. Перелічіть області застосування 1,1,2,2-тетрахлоретану.
18. Висвітліть фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості пентахлоретану.
19. Перелічіть способи одержання пентахлоретану.
20. Розкрийте хімічні властивості пентахлоретану.

21. Які основні області застосування пентахлоретану.
22. Висвітліть фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості гексахлоретану.
23. Які основні способи одержання гексахлоретану.
24. Охарактеризуйте хімічні властивості гексахлоретану.
25. Перелічіть області застосування гексахлоретану.
26. Розкрийте фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості вінілхлориду.
27. Приведіть лабораторні способи одержання вінілхлориду.
28. Опишіть технологію промислового виробництва вінілхлориду піролізом 1,2-ДХЕ.
29. Охарактеризуйте хімічні властивості вінілхлориду.
30. Які основні області застосування вінілхлориду.
31. Висвітліть фізичні, пожежонебезпечні і токсичні властивості вініліденхлориду.
32. Перелічіть способи одержання вініліденхлориду.
33. Розкрийте хімічні властивості вініліденхлориду.
34. Які області застосування вініліденхлориду.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 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 інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1992. – 216 с.
4. 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, 2006. – 132 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008 р.).
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25395 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2009 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 295 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 978-966-8969-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40, e-mail:prints@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Стельмах Г.І., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімія ВМС». МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2019, 92 с.
11. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2019, 119 с.
12. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-

Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 193 с.(друк. арк. 11,62)
Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2019 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№95904 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.

13. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№95470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського