



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТОПЛИВ

Учебное  
пособие

УМО

**ИНСТИТУТ НЕФТИ И ГАЗА**

**ЭКСПЛУАТАЦИЯ ТРАНСПОРТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
МАШИН И КОМПЛЕКСОВ**



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Сибирский федеральный университет

## **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТОПЛИВ**

Допущено УМО вузов РФ по образованию в области транспортных машин и транспортно-технологических комплексов в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов» (профили подготовки «Сервис транспортных и транспортно-технологических машин и оборудования (Нефтепродуктообеспечение и газоснабжение)», «Сервис транспортных и транспортно-технологических машин и оборудования (Трубопроводный транспорт нефти и газа)») и по специальности «Транспортные средства специального назначения» (специализация «Наземные транспортные средства и комплексы аэродромного технического обеспечения полетов авиации») (№ 101-У/15-рг109-35 от 01.09.2015 г.)

Красноярск  
СФУ  
2016

УДК 547(07)+662.6/.8(07)  
ББК 24.23я73+31.35я73  
О-644

А в т о р ы:

М. А. Ковалева, В. Г. Шрам, Е. Г. Кравцова, А. В. Лысянников,  
Т. Н. Виниченко

Р е ц е н з е н т ы:

А. Ю. Шишов, кандидат химических наук, ассистент кафедры аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета;

А. Н. Казакова, кандидат химических наук, ассистент кафедры органической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

О-644      **Органическая химия топлив** : учеб. пособие / М. А. Ковалева, В. Г. Шрам, Е. Г. Кравцова [и др.]. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2016. – 116 с.  
ISBN 978-5-7638-3418-5

Представлены краткие сведения о строении, получении, свойствах и применении всех рассмотренных классов соединений. Приведены лабораторные работы с описанием экспериментальной части, правил техники безопасности, оборудования, а также задачи и вопросы для самоконтроля.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 230303 «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов».

УДК 547(07)+662.6/.8(07)  
ББК 24.23я73+31.35я73

ISBN 978-5-7638-3418-5

© Сибирский федеральный  
университет, 2016

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
1. ВВЕДЕНИЕ В КУРС ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ТОПЛИВ .....	5
1.1. Основные положения теории химического строения органических соединений. А. М. Бутлеров (1858–1861) .....	7
1.2. Классификация органических реакций.....	9
2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ .....	23
2.1. Углеводороды нефти и нефтепродуктов .....	23
2.2. Алканы .....	24
2.3. Циклоалканы.....	29
2.4. Алкены .....	31
2.5. Алкины .....	35
2.6. Непредельные углеводороды нефти и нефтепродуктов, влияние на качество топлив, применение .....	37
2.7. Арены .....	38
2.8. Углероды смешанного строения .....	49
2.9. Арены нефти, влияние на свойства нефтепродуктов, применение ..	49
2.10. Кислородные соединения.....	50
2.11. Сернистые соединения .....	55
2.12. Азотистые соединения.....	62
2.13. Смолисто-асфальтовые вещества.....	68
2.14. Минеральные компоненты.....	72
3. ЗАДАЧИ .....	74
3.1. Изомерия и номенклатура органических соединений .....	74
3.2. Планирование синтеза органических соединений.....	78
3.3. Сравнение химических свойств ряда соединений.....	79
3.4. Определение структуры органических соединений.....	80
4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	82
5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ .....	92
Лабораторная работа 1. Техника безопасности .....	92
Лабораторная работа 2. Качественный анализ органических веществ .....	96
Лабораторная работа 3. Углеводороды.....	100
Лабораторная работа 4. Ароматические углеводороды.....	105
Лабораторная работа 5. Кислородсодержащие органические соединения.....	108
Лабораторная работа 6. Азотсодержащие органические соединения .....	112
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	114

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Органическая химия топлив» входит в базовую часть естественнонаучного цикла образовательной программы подготовки специалистов 2303030006 «Сервис транспортно-технологических машин и оборудования (Нефтепродуктообеспечение и газоснабжение)».

В пособии рассмотрены важнейшие классы органических соединений – углеводороды: предельные, непредельные, ароматические, многоатомные, а также их функциональные кислород-, азот- и галогенсодержащие производные.

Теоретическая часть содержит краткие сведения о строении, получении, свойствах и применении всех рассмотренных классов соединений, практическая включает лабораторные работы с описанием экспериментальной части, правил техники безопасности, оборудования.

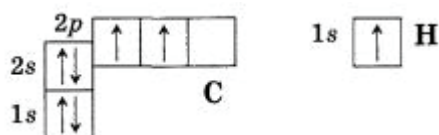
Создание данного курса призвано послужить делу воспитания разносторонних специалистов, одинаково хорошо разбирающихся как в теории машин и механизмов, так и в химии углеводородов. *Целью* изучения дисциплины является формирование у студентов целостного естественнонаучного мировоззрения, развитие химического мышления, углубление, развитие и систематизация химических знаний о строении и реакционной способности важнейших классов органических соединений, необходимых для освоения ряда изучаемых дисциплин и при решении практических вопросов в будущей практической деятельности.

## 1. ВВЕДЕНИЕ В КУРС ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ТОПЛИВ

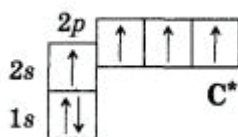
**Углеводороды** – простейшие органические вещества, молекулы которых состоят из атомов только двух элементов: С и Н.

**Производные углеводородов** – это продукты замещения атомов водорода на другие атомы или группы атомов.

Так как углерод и водород являются обязательными элементами органических соединений, изобразим их электронно-графические формулы:



Валентность химического элемента чаще всего определяется числом неспаренных электронов. Атом углерода, как видно из электронно-графической формулы, имеет два неспаренных электрона, поэтому с их участием могут образоваться две электронные пары, осуществляющие две ковалентные связи. Однако в органических соединениях углерод не двух-, а всегда четырехвалентен. Это можно объяснить тем, что в возбужденном (получившем дополнительную энергию) атоме происходит распаривание  $2s$ -электронов и переход одного из них на  $2p$ -орбиталь:



Такой атом имеет четыре неспаренных электрона и может принимать участие в создании четырех ковалентных связей.

Атом углерода может находиться в трех валентных состояниях, этим состояниям соответствуют различные типы гибридизации.

**Гибридизация** – смешение атомных орбиталей различного типа по форме и энергии, в результате чего образуются одинаковые орбитали.

Гибридизация – процесс, требующий затрат энергии, но эти затраты с избытком компенсируются за счет энергии, выделяющейся при образовании большего числа ковалентных связей. Образующиеся гибридные орбитали имеют форму асимметричной гантели и резко отличаются от исходных орбиталей атома углерода.

Для атома углерода возможно три типа гибридизации, которые представлены на рис. 1.

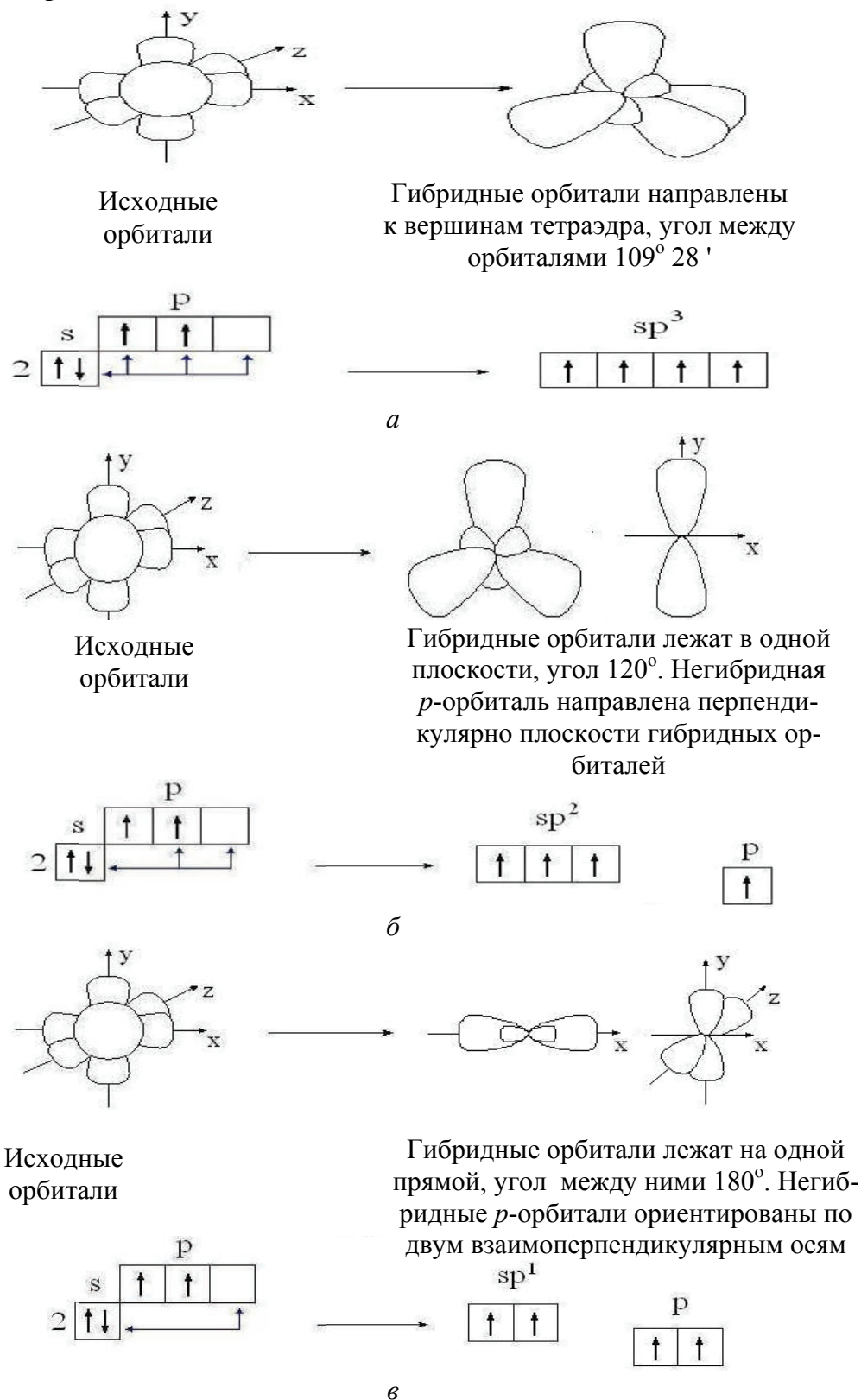


Рис. 1. Типы гибридизации атома углерода: *a* –  $sp^3$ -гибридизация; *б* –  $sp^2$ -гибридизация; *в* –  $sp$ -гибридизация



Гибридные орбитали атома углерода способны участвовать в образовании только  $\sigma$ -связей, не затронутые гибридизацией  $p$ -орбитали образуют только  $\pi$ -связи. Именно этой особенностью определяется пространственное строение молекул органических веществ.

### 1.1. Основные положения теории химического строения органических соединений. А. М. Бутлеров (1858–1861)

*1. Атомы в молекулах органических веществ соединяются в определенной последовательности согласно их валентности.*

В зависимости от строения цепи атомы углерода (рис. 2), входящие в ее состав, различают следующим образом: атом углерода, связанный в цепи только с одним атомом углерода, называют *первичным*, с двумя – *вторичным*, с тремя – *третичным*, с четырьмя – *четвертичным*.

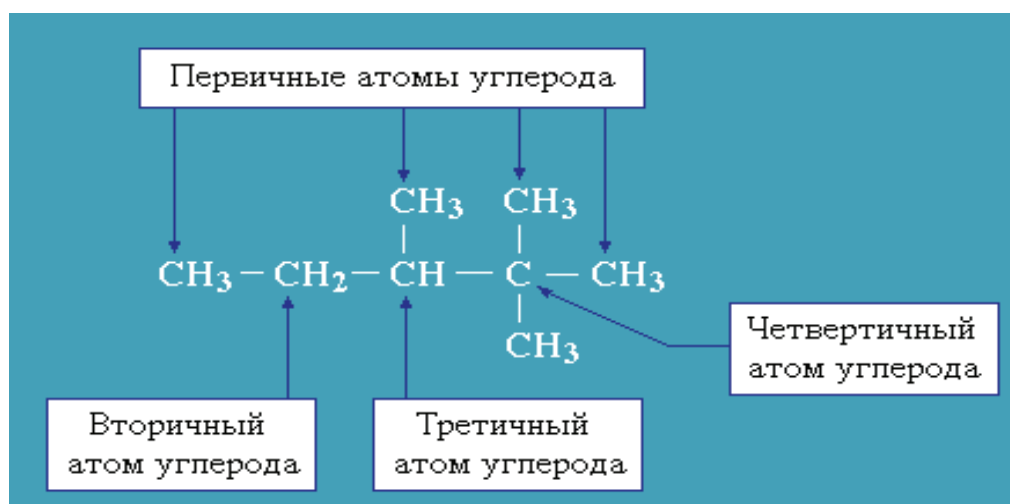


Рис. 2. Строение атома углерода

Неразветвленная цепь содержит только первичные (концевые) и вторичные атомы углерода и называется нормальной (обозначается буквой «н-» перед названием соединения). Разветвленные цепи включают третичные или четвертичные атомы углерода.

*2. Свойства веществ зависят не только от состава, но и от строения их молекул.*

**Изомеры** – это вещества, которые имеют одинаковый состав, но разное строение молекул и различные свойства.

**Изомерия** – явление существования изомеров.

С увеличением числа атомов углерода в молекуле число изомеров резко возрастает (рис. 3).



3. В молекулах органических веществ атомы и группы атомов влияют друг на друга.

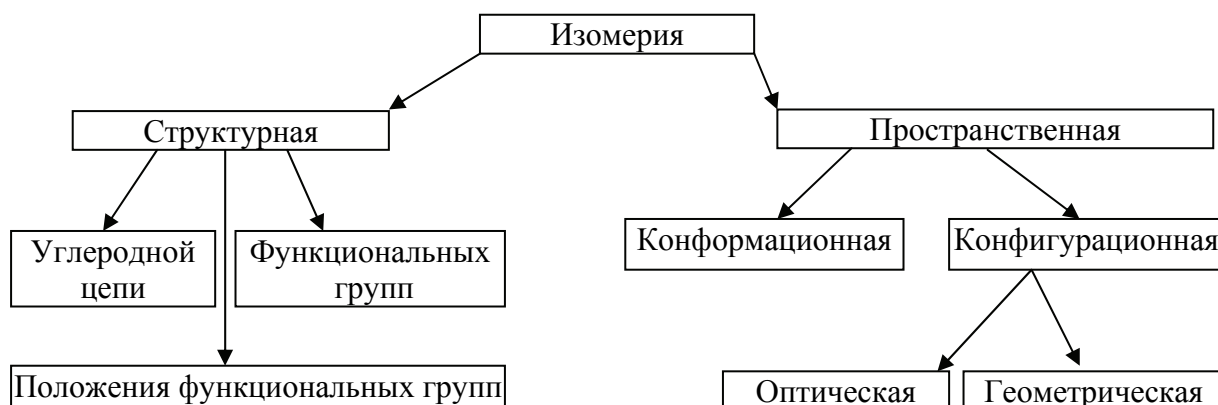
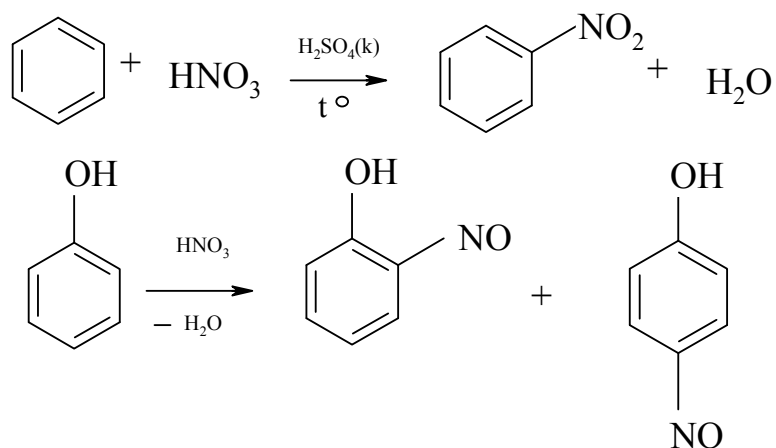
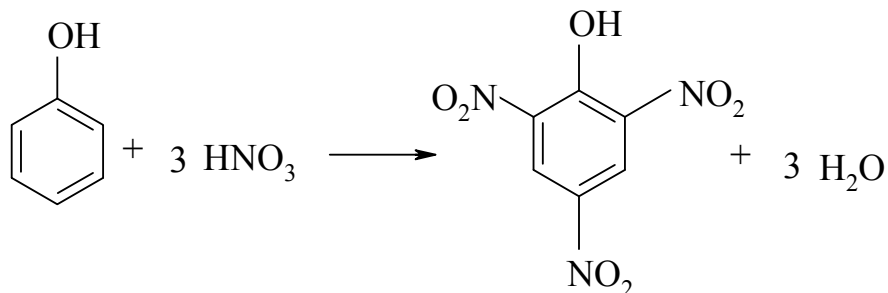


Рис. 3. Типы изомерии

Рассмотрим на примере взаимодействия азотной кислоты с бензолом и фенолом:



При использовании концентрированной азотной кислоты образуется 2,4,6-тринитрофенол-пикриновая кислота, взрывчатое вещество:



## 1.2. Классификация органических реакций

В отличие от неорганических реакций, которые классифицируют по типу взаимодействия, изменению степени окисления, тепловому эффекту, обратимости и т. п., в органических реакциях в первую очередь учитывают механизм разрыва существующих химических связей и процессы, предшествующие образованию новых связей.

**По типу разрыва химической связи органические реакции можно разделить на две группы.**

**Радикальные реакции**, в которых происходит гомолитический разрыв общей электронной пары, образующей связь. При этом возникают свободные радикалы – частицы, обладающие неспаренным электроном:

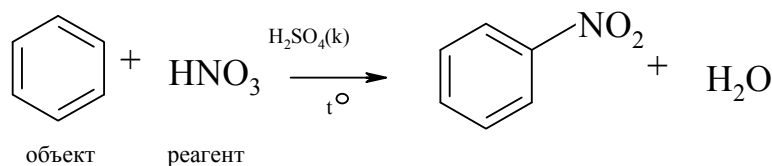
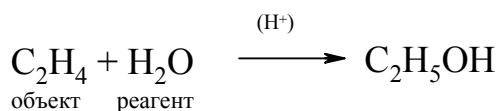
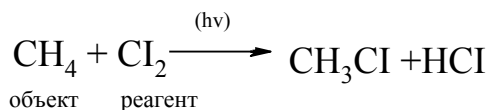


**Ионные реакции**, в которых происходит гетеролитический разрыв связи. При этом оба электрона остаются у одной из образующихся частиц. Эта частица (нуклеофил), обладающая парой неподеленных электронов на внешнем уровне, заряжается отрицательно и в последующих процессах может стать донором электронов для вновь образующейся связи. Вторая частица (электрофил) несет на себе положительный заряд и имеет на внешнем уровне незаполненную свободную орбиталь. В последующих процессах ее можно предоставить электронодонору для образования общей связи, т. е. электрофил является акцептором электронов.



В каждой органической реакции можно различить *объект воздействия* и *реагент*, т. е. вещество, действующее на объект и вызывающее изменение химических связей в нем.

Например:



Реагенты можно разделить на радикальные, электрофильные и нуклеофильные. Это деление связано с тем, что реагент может реагировать с различными частями молекулы объекта.

*Электрофильным* называется реагент, который взаимодействует с электронодонорной частью молекулы объекта, предоставляя ей свою вакантную орбиталь. Это положительно заряженные ионы ( $H^+$ ,  $H_3O^+$  и др.) или молекулы, на части которых в результате поляризации образовался положительный заряд.

*Нуклеофильным* называется реагент, который взаимодействует с электронодефицитной частью молекулы объекта, предоставляя ей свою неподеленную пару электронов. Нуклеофилы – это анионы и молекулы, несущие неподеленную электронную пару ( $HO^-$ ,  $RCOO^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и т. п.).

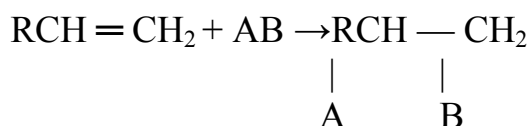
Объект не остается безразличным к воздействию реагента, из него возникают определенные промежуточные соединения, которые также могут иметь характер одного из трех вышеназванных состояний, т. е. быть свободным радикалом, катионом или анионом.

С учетом описанных особенностей объекта и реагента, а также структурных изменений, происходящих в той или иной реакции, все органические реакции делят на следующие виды:

1. Реакции замещения:  $R-CH_2-X + AB \rightarrow R-CH_2-A + XB$ .

При этом они могут быть *радикальными* ( $S_R$ ), *электрофильными* ( $S_E$ ) или *нуклеофильными* ( $S_N$ ).

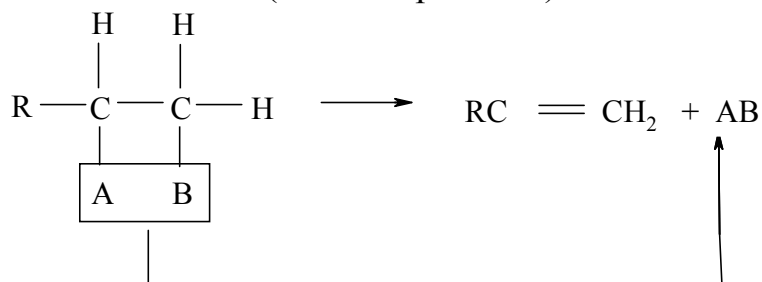
2. Реакции присоединения, характерной особенностью которых является разрыв кратной связи:



Они тоже могут быть разделены на электрофильные ( $Ad_E$ ), нуклеофильные ( $Ad_N$ ) и радикальные ( $Ad_R$ ).

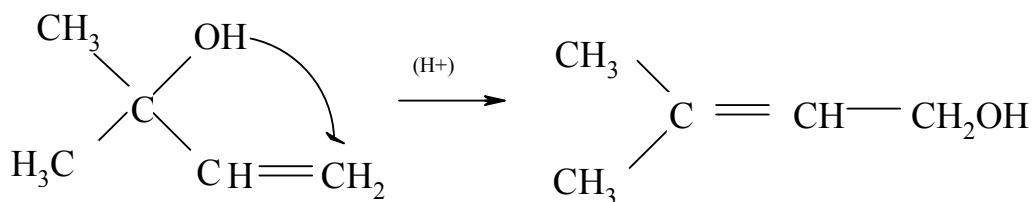
В использованных общепринятых обозначениях буква S является начальной из английского слова Substitution – замещение, а буквы Ad соответствуют слову Addition – присоединение, тогда как нижние индексы обозначают радикал, электрофил или нуклеофил соответственно.

3. Реакции отщепления (элиминирования):

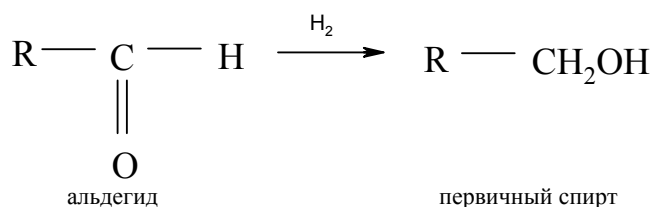
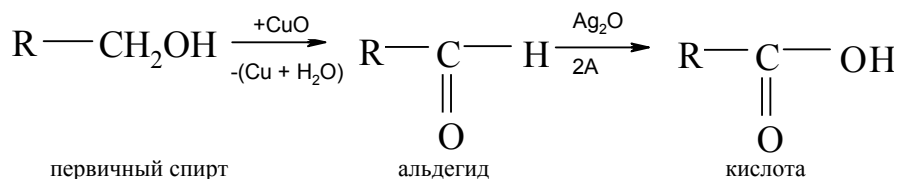


Кроме того, следует обратить внимание на такие реакции:

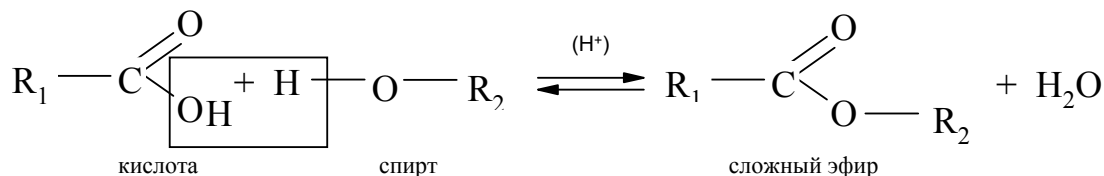
4. Перегруппировка атомов (или групп атомов) внутри молекулы:



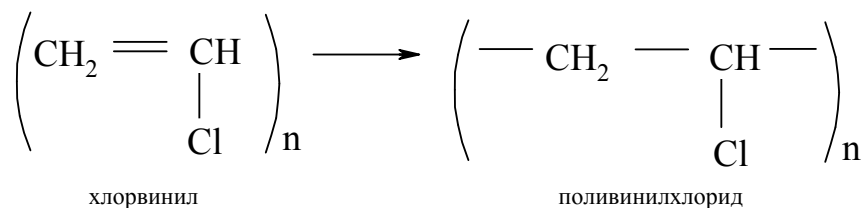
5. Окисление и восстановление:



6. Этерификация (и обратная ей реакция гидролиза):



7. Полимеризация и поликонденсация:



Разберем некоторые типы реакций более подробно.

### Радикальное замещение ( $S_R$ )

Это, прежде всего, реакции замещения атома водорода у атома C ( $sp^3$ ). В таких соединениях  $\sigma$ -связи C—C неполярны, а  $\sigma$ -связи C—H тоже поляризованы очень слабо. Поэтому они разрываются по гомолити-

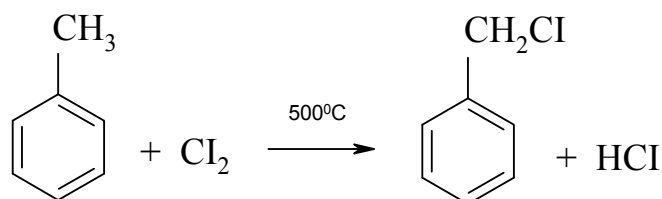
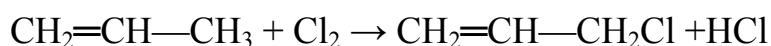
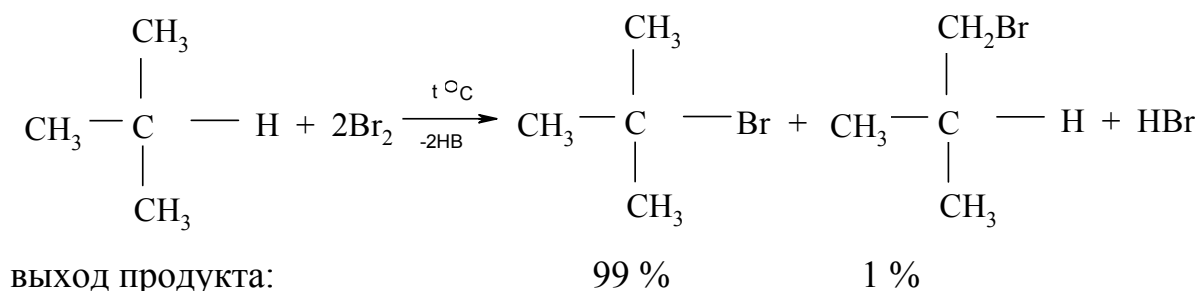
ческому механизму с образованием свободных радикалов. Однако для такого процесса необходимо затратить значительное количество энергии. Это достигается различными способами: нагреванием до температуры  $\geq 250^\circ\text{C}$ ; облучением ( $h\nu$ ); добавками инициаторов, т. е. веществ, способствующих образованию свободных радикалов.

В предельном углеводороде (например, метане) можно последовательно добиться полного замещения всех атомов водорода на атомы хлора:



Если все связи С—Н в молекуле-объекте равноценны, то *селективность* в такой реакции не проявляется. Другое дело, когда на разрыв различных связей С—Н требуются разные энергозатраты. Естественно, в этом случае реакция замещения идет в том месте молекулы, где энергия диссоциации (разрыва) связи С—Н будет меньше. Можно сравнить энергию диссоциации связи С—Н (в ккал/моль) для молекул, содержащих первичный, вторичный и третичный атомы углерода, а также содержащих непредельный или ароматический заместитель.

В приведенных ниже реакциях можно видеть, в какое место молекулы идет галогенирование:



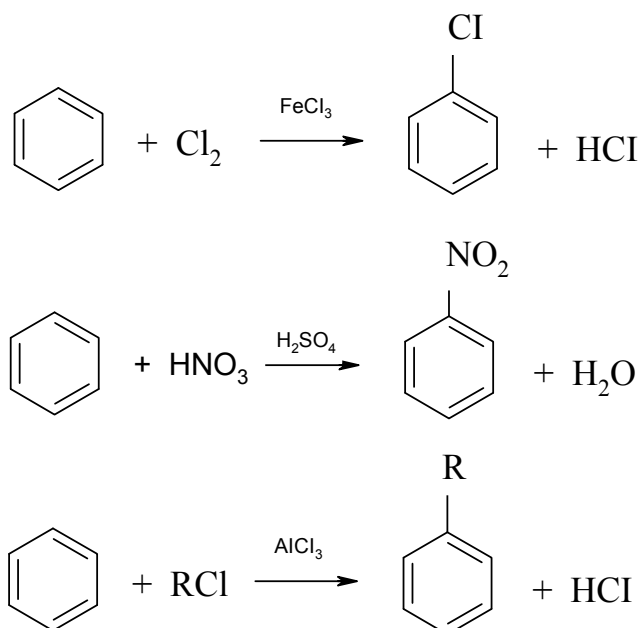
Как видно из приведенных примеров, региоселективность (т. е. избирательность) реакции очевидна.

### Электрофильное замещение ( $S_E$ )

Этот тип реакций характерен для ароматических соединений.

Известно, что ароматическая система с делокализованным  $\pi$ -облаком весьма стабильна. Поэтому она может быть нарушена только частицей

с ярко выраженным положительным зарядом (электрофилом). Обратите внимание, в каких условиях протекают реакции замещения у бензола:



Используемые в качестве катализаторов реакции молекулы  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  и т. п. способствуют образованию электрофилов, т. е. положительно заряженных частиц типа  $\text{R}^+ - \text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3^-$ ,  $\text{N}^+\text{O}_2$  (ион нитрония),  $\text{Br}^+ - \text{Br}^- \cdot \text{FeBr}_3$  и т. п. Затем электрофил взаимодействует с  $\pi$ -орбиталями бензольного кольца и нарушает ароматическую систему. Стремление молекулы к восстановлению ароматической системы приводит к последующему отщеплению протона от того атома углерода, к которому присоединилась электрофильная частица.

При внедрении в бензольное кольцо первого заместителя все шесть атомов водорода в кольце равноценны, поэтому селективность в таких реакциях отсутствует. Зато она проявляется при введении в бензольное кольцо второго и последующих заместителей.

### Нуклеофильное замещение ( $\text{S}_\text{N}$ )

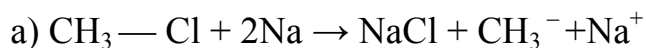
Нуклеофил — это анион или молекула, содержащая атом с неподеленной парой электронов, то и реагировать такая частица будет с электронодефицитной частью молекулы-объекта. Для появления такой части молекулы в объекте необходимо, чтобы связь  $\text{R}-\text{X}$  была достаточно сильно поляризована. Этому условию удовлетворяют спирты  $\text{R}-\text{OH}$ , галогенопроизводные  $\text{R}-\text{G}$ , первичные амины  $\text{R}-\text{NH}_2$  и др.

Рассмотрим некоторые реакции типа  $\text{S}_\text{N}$ .

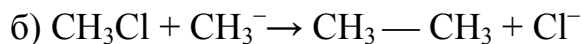
*Реакция Вюрца:*



Эта реакция идет в две стадии:

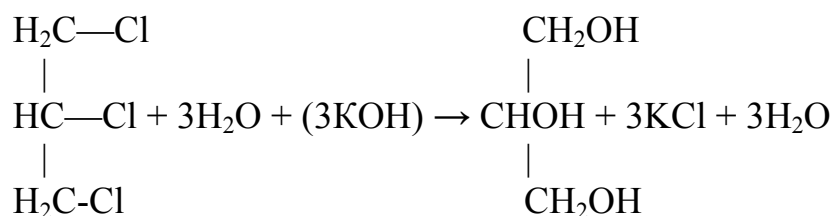
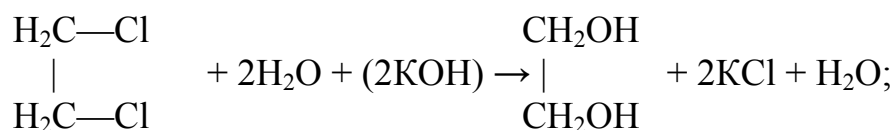
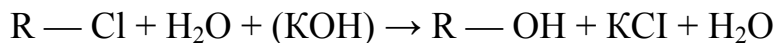


(частица  $\text{CH}_3^-$  (карбанион) является нуклеофилом);



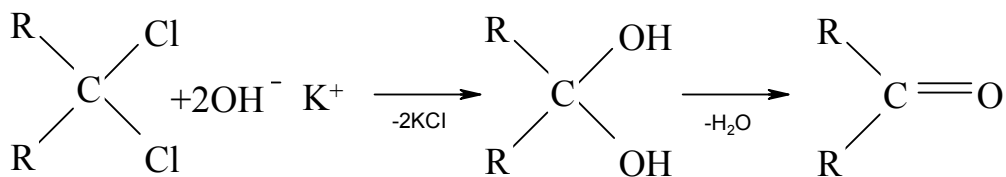
Суммируя реакции *a* и *б*, получим исходное уравнение реакции.

*Гидролиз галогенопроизводных (получение спиртов):*

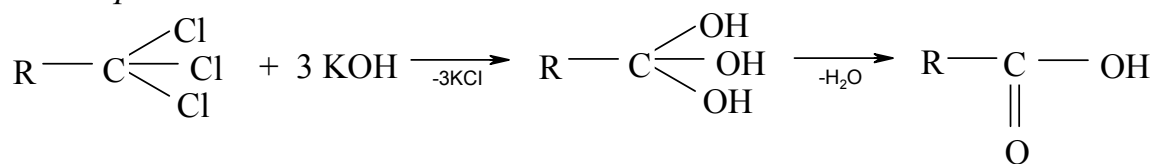


В этих реакциях гидролиз проводят в щелочной среде, так как щелочь нужна для связывания образующейся в реакции гидролиза  $\text{HCl}$  и смещения равновесия в сторону образования спирта. Реагентом-нуклеофилом является гидроксил ( $\text{OH}^-$ ).

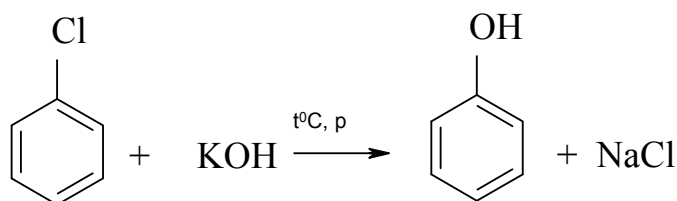
По такому же механизму идут *реакции получения кетонов*:



*карбоновых кислот*:

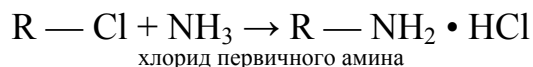


*фенолов*:



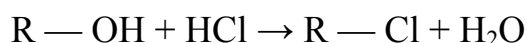


По такому же механизму ( $S_N$ ) осуществляется и взаимодействие галогенопроизводных с аммиаком:

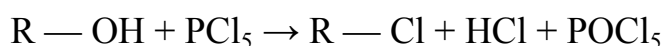


В этой реакции нуклеофильным реагентом является молекула аммиака, атом азота которой несет неподеленную пару электронов.

Во всех вышеприведенных реакциях одна нуклеофильная частица (галогенид-ион) покидает объект, а другая ( $OH^-$  или  $NH_2^-$ ) – занимает ее место. Поэтому очень часто решающим фактором при выборе условий проведения реакции является сравнение нуклеофильности объекта и реагента. Как видно из приведенных реакций,  $OH$ -группа – хороший нуклеофильный реагент, но тем не менее, когда она находится в объекте реакции, и ее удастся заместить некоторыми нуклеофилами:



Еще лучше:

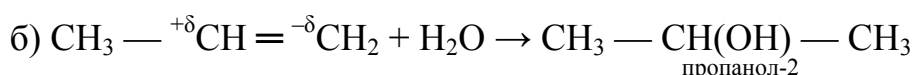


### Реакции присоединения (Ad)

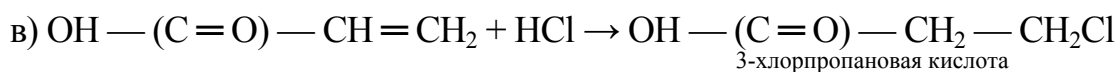
Как известно, такие реакции характерны для органических соединений, содержащих кратные (т. е. двойные или тройные) связи, и заключаются в том, что части молекулы-реагента присоединяются по краям разорванной связи в молекуле-объекте.

В тех случаях, когда разрывается двойная или тройная связь, протекает реакция электрофильного присоединения ( $Ad_E$ ). К реакциям указанного типа относятся хорошо известные реакции присоединения галогенов, гидрогалогенов и воды к алкенам и алкинам. Отличие заключается в том, что тройная связь может присоединять не одну, а две молекулы реагента. Впрочем, подобрав соответствующие условия, эту реакцию можно остановить на стадии присоединения первой молекулы.

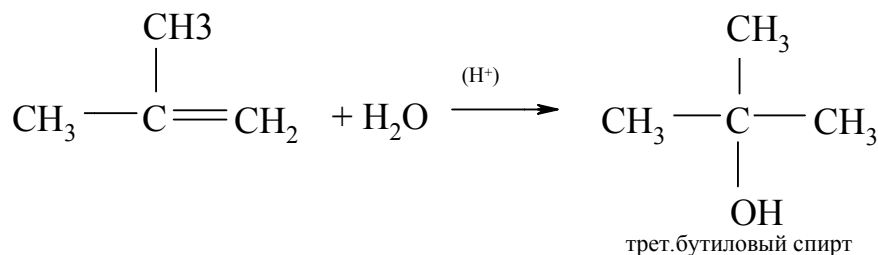
В указанных реакциях наиболее ярко проявляется избирательность действия реагента, т. е. региоселективность:



Реакции **а** и **б** идут по правилу Марковникова.



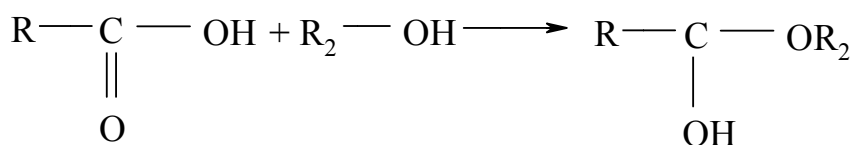
Реакция **в** идет против правила Марковникова.



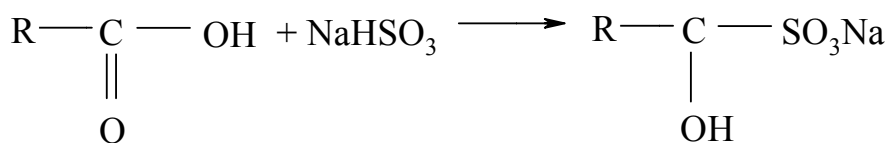
Строго говоря, к электрофильному присоединению могут относиться и такие реакции, как димеризация, олигомеризация и полимеризация, которые будут рассмотрены далее.

Необходимо обратить внимание на другой тип двойной связи, присутствующий во многих органических молекулах. Это связь  $>\text{C}=\text{O}$ , в которой электронодефицитный атом углерода в  $sp^2$ -гибридизации связан кратной связью с более электроотрицательным атомом кислорода, поэтому по месту разрыва такой связи (в альдегидах и кетонах) идут реакции *нуклеофильного присоединения*:

1) *спиртов* (получение полуацеталей):



2) *гидросульфита натрия*:

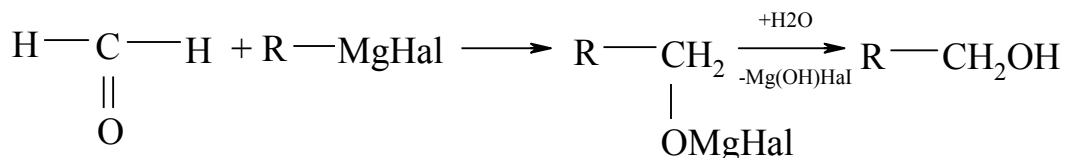


3) *реактива Гриньяра* (получение спиртов).

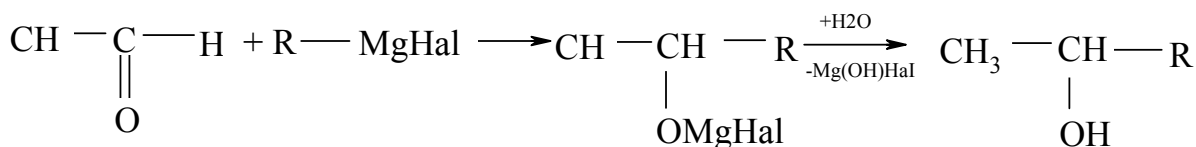
Реактив Гриньяра – магнийорганическое соединение, которое получается при взаимодействии раствора галогенпроизводного предельного углеводорода в диэтиловом эфире с магниевой стружкой:  $\text{R}-\text{Г} + \text{Mg} \rightarrow \text{R}-\text{Mg}-\text{Г}$ .

Далее, при взаимодействии реактива Гриньяра с альдегидами и кетонами, можно получить различные спирты:

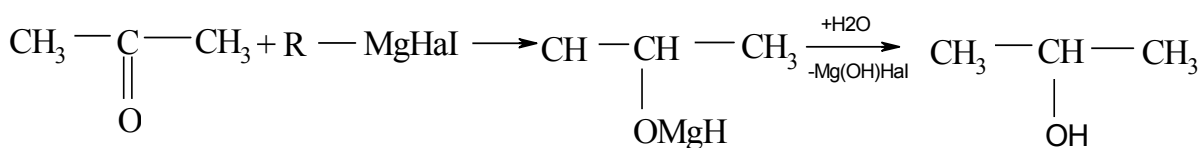
а) при взаимодействии с метаналем – первичные спирты:



б) при взаимодействии с другими альдегидами – вторичные спирты:

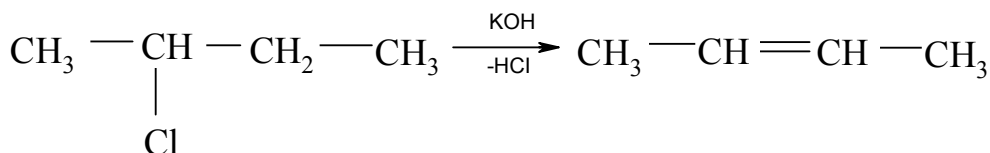


в) при взаимодействии с кетонами – третичные спирты:



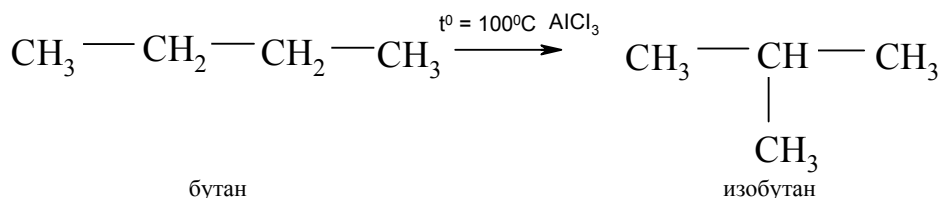
### Реакции отщепления (элиминирования)

Это реакции, приводящие к образованию кратных связей. При отщеплении галогеноводородов и воды наблюдается определенная селективность реакции, описываемая *правилом Зайцева*, согласно которому атом водорода отщепляется от того атома углерода, при котором находится меньше атомов водорода. Так, например, в реакции



отщепление водорода проходит не от первого, а от третьего атома углерода, что позволяет использовать эту реакцию как способ перемещения двойной связи по углеродной цепи.

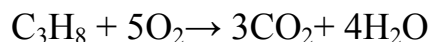
Среди реакций перегруппировки следует отметить *реакцию изомеризации*:



### Реакции окисления и восстановления

Наиболее интенсивная из окислительных реакций – горение, характерная для всех классов органических соединений. При этом в зависимости

от условий горения углерод окисляется до CO или CO<sub>2</sub>, а водород, как правило, превращается в воду (H<sub>2</sub>O). Например, реакция горения пропана:

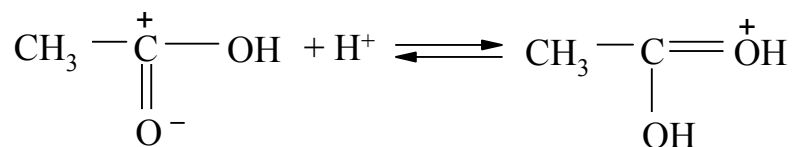


Следует отметить, что при горении азотсодержащих органических веществ (кроме нитросоединений) наряду с CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O выделяется свободный азот N<sub>2</sub> (а не его оксиды!). Увеличение содержания галогенов в галогенопроизводных существенно повышает их устойчивость к горению. Например, тетрахлорид углерода CCl<sub>4</sub> настолько устойчив, что раньше даже использовался в огнетушителях как средство против пожара.

### Реакция этерификации

Это реакция карбоновой кислоты со спиртом с образованием сложного эфира и отщеплением воды. Реакция значительно ускоряется в присутствии сильной кислоты, так как ионы водорода H<sup>+</sup> являются катализаторами реакции. А поскольку эта реакция обратима, то становится ясно, что прохождению обратной реакции (гидролизу сложного эфира) способствуют ионы гидроксила OH<sup>-</sup>. При щелочном гидролизе сложного эфира (реакция омыления) образуются спирт и соль карбоновой кислоты.

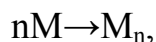
Наиболее важной стадией реакции этерификации является протонирование молекулы кислоты:



Образовавшаяся молекула соединяется с молекулой спирта, потом происходит переход протона к соседней группе OH, а после этого – отщепление сначала молекулы воды, а затем и первоначально принятого протона.

### Реакции полимеризации

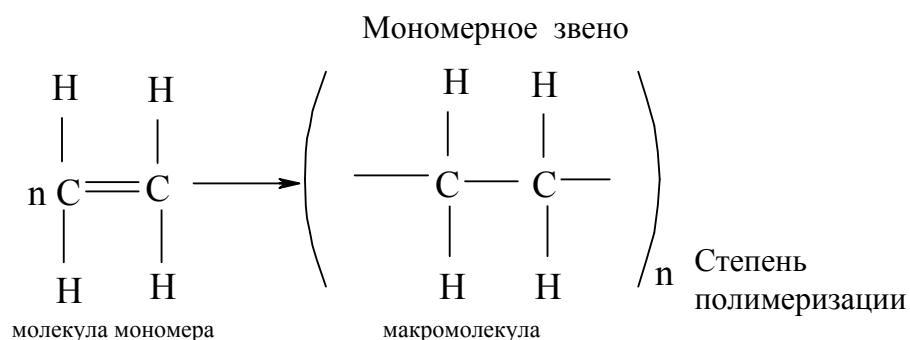
*Полимеризация* заключается в присоединении друг к другу большого числа одинаковых молекул. Общее уравнение полимеризации:



где M – молекула исходного соединения, которая называется *мономером*, M<sub>n</sub> – молекула полимера (макромолекула), а n – степень полимеризации, число мономерных звеньев в макромолекуле, которое может иметь порядок 10<sup>5</sup>. Относительная молекулярная масса макромолекулы имеет порядок 10<sup>6</sup>.

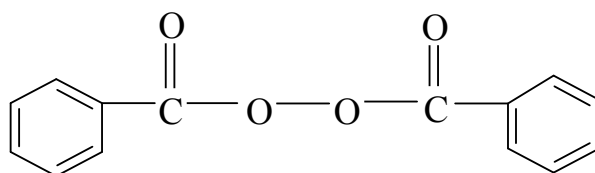
Полимеризация происходит за счет присоединения молекул по кратной связи, поэтому мономерами являются, как правило, алкены (олефины).

Простым примером реакции полимеризации является полимеризация этилена с получением полиэтилена:

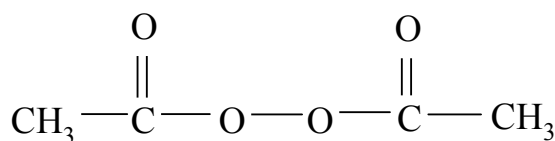


Образование полимера происходит при последовательном присоединении мономеров. Полимеризация ненасыщенных соединений может проходить по разным механизмам: свободно-радикальному, ионному.

*Свободно-радикальный механизм* реализуется во многих реакциях полимеризации, которые осуществляются в химической промышленности при производстве полимеров. Например, получение полимера – полистирола. Для начала радикальной реакции необходима стадия инициирования, на которой в реакционной системе появляются свободные радикалы. Для этого используют соединения, которые легко претерпевают гомолитический распад, например пероксиды: перекись бензоила или ацетилпероксид.

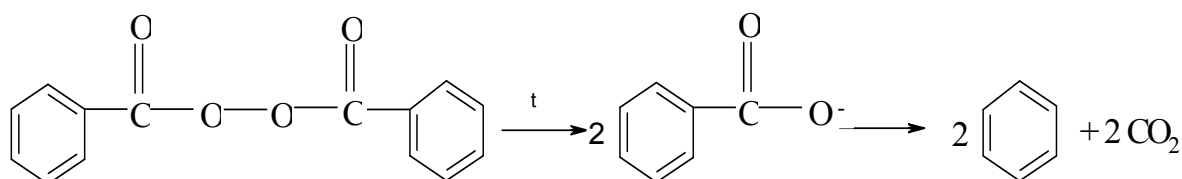


перекись бензоила

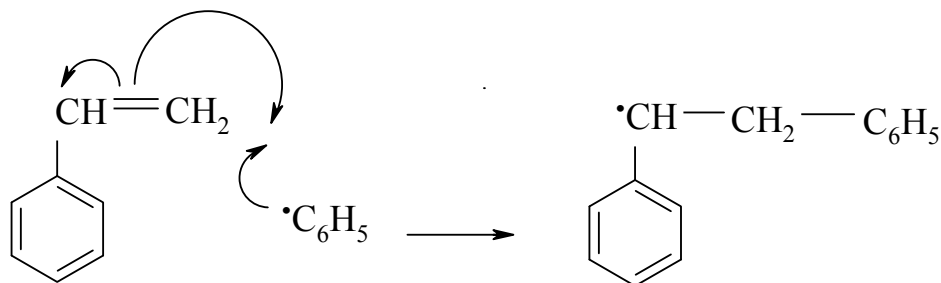


перекись ацетила

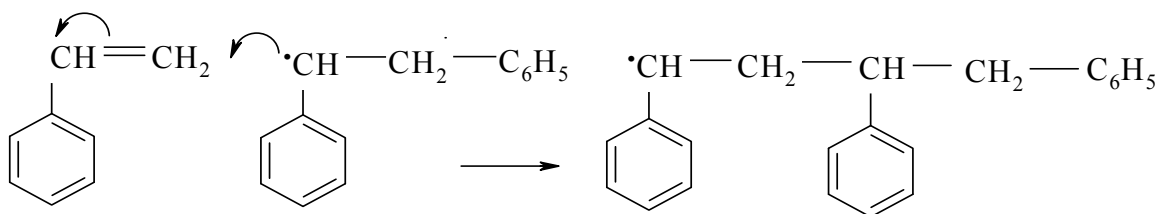
При нагревании пероксидов связь O—O разрывается и образуются два радикала, например, для перекиси бензоила:



Образующийся радикал ( $C_6H_5\cdot$ ) является инициатором цепи, присоединяясь к молекуле стирола ( $Ph-CH=CH_2$ ). Образующийся радикал является началом цепи и будет наиболее стабильным из возможных в данном случае.



Далее молекулы стирола по очереди присоединяются к образующемуся радикалу. При этом растет длина цепочки, т. е. степень полимеризации  $n$ .



Реакция не прекращается, так как все время образуется радикал. Обрыв цепи может наступить при столкновении двух макрорадикалов.

Во избежание таких обрывов необходимо следить, чтобы концентрация мономеров в реакционном объеме всегда была высока, а концентрация радикальных центров низка.

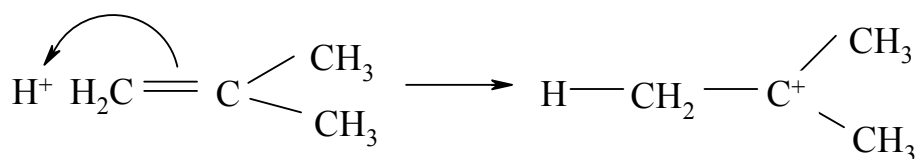
С помощью радикальной полимеризации получают в промышленности многие полимеры, например, поливинилхлорид  $-(CH_2-CHCl)_n$ , а также политетрафторэтилен  $-(CF_2-CF_2)_n$ , более известный под названием тефлон.

#### Ионный механизм

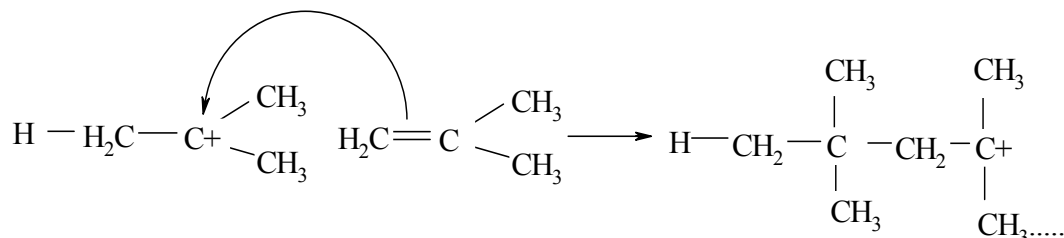
В отличие от радикального механизма полимеризации ионный предполагает, что молекулы мономера последовательно присоединяются к иону, образуя все более длинную цепочку.

Начальный ионный центр может быть как *карбокатионом*, так и *карбанионом*. Остановимся подробнее на механизме катионной полимеризации.

Карбокатионный центр образуется при атаке электрофила, например протона, на двойную связь молекулы мономера (кислотный катализ). Например, для полимеризации изо-бутилена:



Образовавшийся *третичный карбокатион* является стабильным, так как положительный заряд на атоме углерода стабилизирован электронодонорным эффектом метильных групп. Он служит началом для цепочки полимеризации. К нему присоединяются другие молекулы мономера. При этом всегда образуется третичный устойчивый катион:

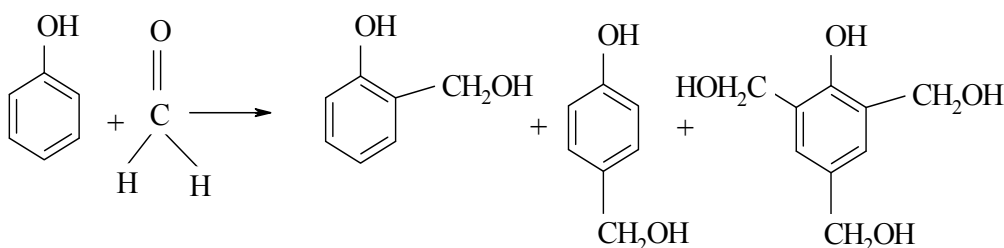


### Реакции поликонденсации

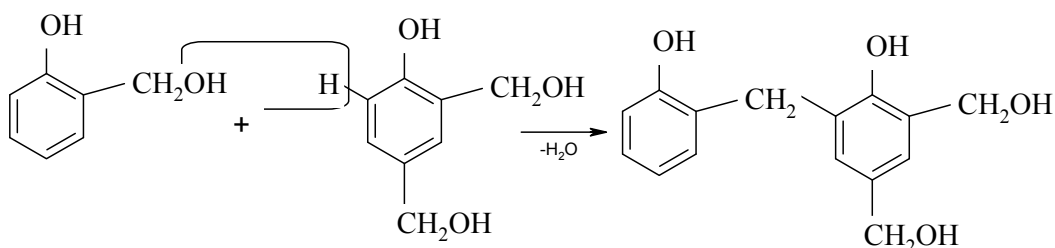
*Поликонденсация* – реакция между полифункциональными молекулами, которые присоединяются друг к другу с отщеплением какой-либо простой молекулы (обычно воды).

В отличие от полимеризации, которая происходит по цепному механизму (т. е. промежуточные соединения представляют собой реакционно-способные частицы – радикалы или ионы), *поликонденсация протекает ступенчато с образованием на каждой стадии устойчивых соединений, требующих дальнейшей активации*. Конечными продуктами поликонденсации могут быть макромолекулы с различной структурой, в зависимости от условий проведения реакции. Рассмотрим механизм поликонденсации на примере взаимодействия фенола и формальдегида. Продуктом этой поликонденсации являются фенолформальдегидные смолы.

На первой стадии фенол реагирует при нагревании с формальдегидом, при этом получается смесь различных продуктов замещения.



На следующей стадии продукты реакции конденсируются (присоединяются) друг к другу с отщеплением молекул воды.



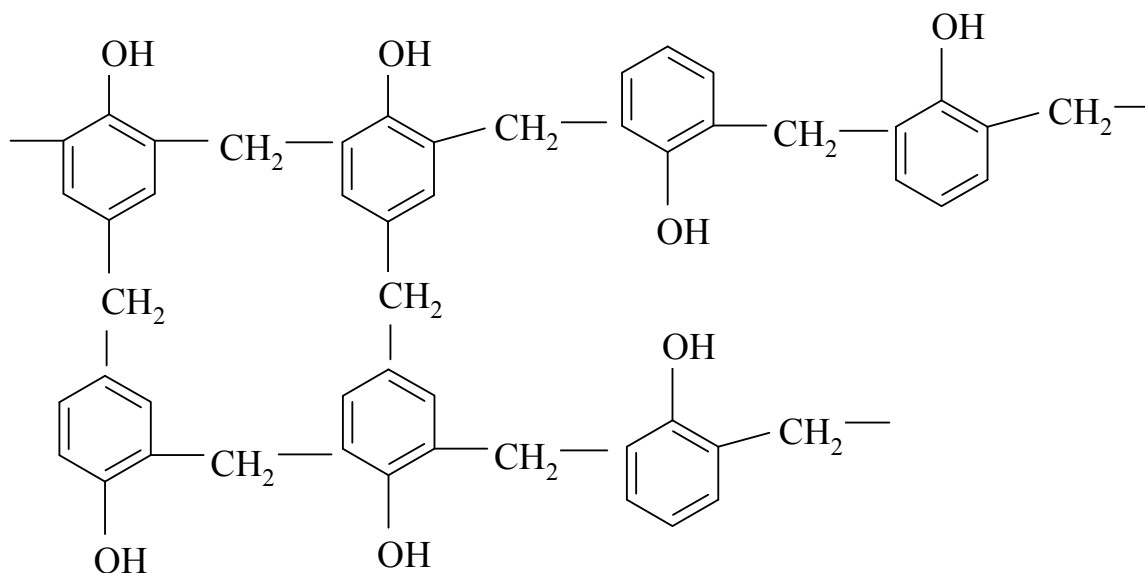


Образуются малоразветвленные молекулы, которые постепенно наращивают массу. Реакция протекает через последовательное присоединение молекул замещенных фенолов друг к другу. Каждый акт присоединения сопровождается отщеплением молекулы воды.

Поликонденсация фенола и формальдегида приводит к образованию *резола*. Относительная молекулярная масса резола 700–1 000, он хрупок и хорошо растворим в ацетоне и спирте. В виде растворов резол используют в качестве лаков.

При горячем прессовании порошка резола происходит дальнейшая конденсация с образованием трехмерной структуры.

Это резит – полимер, свойства которого отличаются от свойств резола. Резит прессуют с различными наполнителями (ткань, бумага, стеклоткань и т. д.) и получают фенолформальдегидные пластмассы (фенопласты):



Современное состояние органической химии, понимание механизма протекания реакций характеризуется огромным объемом фактического материала и достаточно развитыми теоретическими представлениями, позволяющими систематизировать, объяснять и прогнозировать свойства и существование органических соединений.

## 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

### 2.1. Углеводороды нефти и нефтепродуктов

Углеводороды – наиболее простые по составу органические соединения. Их молекулы построены из атомов только двух элементов – углерода и водорода. Общая формула  $C_nH_m$ . Они различаются по строению углеродного скелета и характеру связей между атомами углерода (рис. 4).

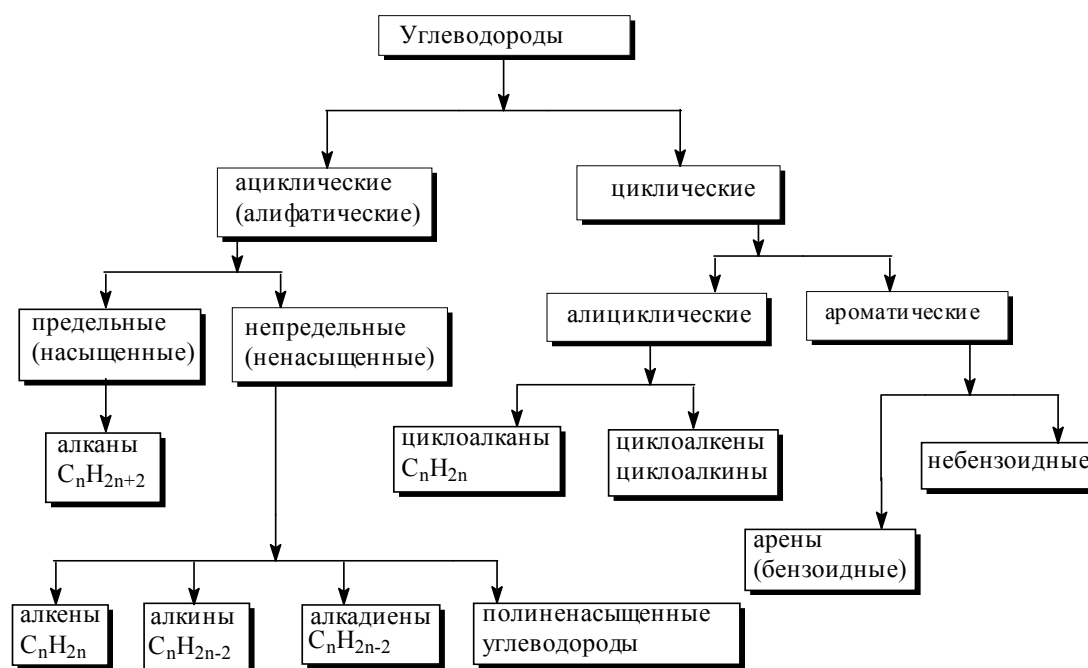
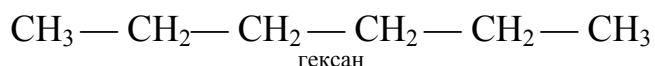


Рис. 4. Классификация углеводородов

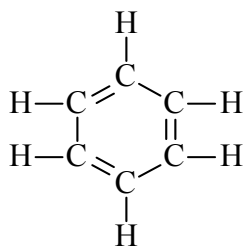
По первому признаку их делят на ациклические (алифатические) углеводороды, молекулы которых построены из открытых углерод-углеродных цепочек, например, гексан и изогексан:



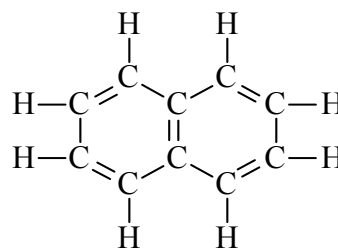
и циклические (карбоциклические) углеводороды.

## 2. Химический состав нефти

Карбоциклические углеводороды, обладающие особыми свойствами (ароматический характер), получили название ароматических, например:

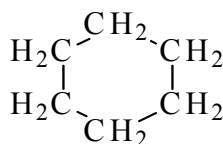


бензол



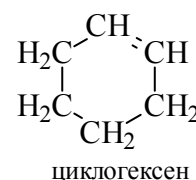
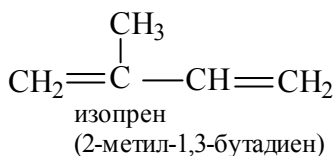
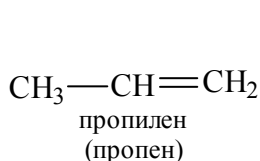
нафталин

Другие карбоциклические углеводороды, например циклогексан, называются алициклическими:

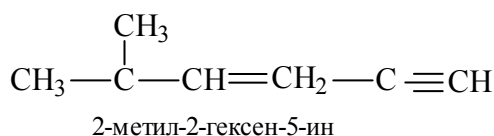
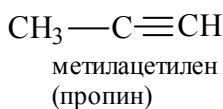


циклогексан

По характеру связей между углеродными атомами углеводороды могут быть насыщенные, или предельные (алканы), и ненасыщенные, или непредельные. Последние могут содержать разное количество двойных (алкены, алкадиены, циклоалкены и др.), тройных (алкины, циклоалкины и др.) связей или те и другие одновременно:



циклогексен



## 2.2. Алканы

*Алканы* – это предельные углеводороды, в молекулах которых все атомы связаны одинарными связями. Состав их отражает общая формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Алканы самые распространенные углеводороды, они являются важнейшей составной частью природного газа и нефти, представляют профессиональный интерес, так как наша страна занимает одно из ведущих мест в мире по запасам, добыче, экспорту и переработке углеводородного сырья.

Только детальное владение системой знаний об углеводородах позволит профессионально состояться специалистам, связанным с разведкой, добычей, транспортировкой и промышленной переработкой природного газа и нефти.

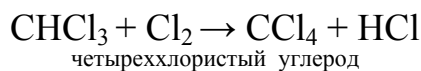
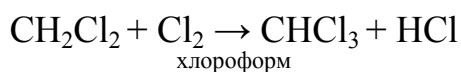
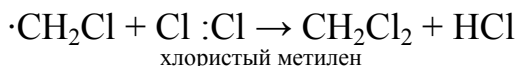
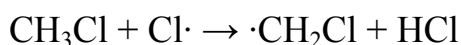
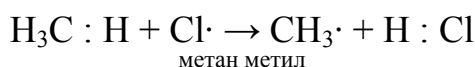
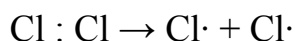
Физические свойства алканов зависят от состава их молекул, т. е. от относительной молекулярной массы. Нетрудно заметить, что с увеличением относительной молекулярной массы у алканов увеличиваются температура кипения и плотность, а также изменяется агрегатное состояние: первые четыре алкана – газообразные вещества, следующие одиннадцать – жидкости, а начиная с гексадиена – твердые вещества. Метан не имеет запаха, поэтому для того, чтобы обнаружить утечку бытового газа, основу которого и составляет метан, к нему добавляют резко пахнущие органические соединения.

Молекула первого члена гомологического ряда алканов – метана – имеет тетраэдрическое строение, т. е. форму правильной пирамиды.

Для предельных углеводородов характерна изомерия углеводородного скелета.

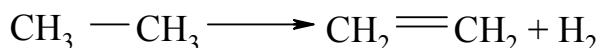
Природный газ и нефть – это не только топливо, но и ценное химическое сырье. Их переработка основана на химических свойствах алканов.

Для алканов характерны *реакции замещения*, протекающие по цепному механизму, состоящему из ряда повторяющихся стадий. Молекулярный хлор под влиянием света расщепляется на атомный, который инициирует (начинает) радикальную реакцию; он отщепляет водород от метана, образуя радикал – метил- и хлористый водород. Метильный радикал взаимодействует с молекулярным хлором и стабилизируется в первый продукт хлорирования метана – хлористый метил, который по аналогичной схеме подвергается дальнейшему хлорированию, образуя последовательно хлористый метилен, хлороформ и тетрахлорметан (четырёххлористый углерод):

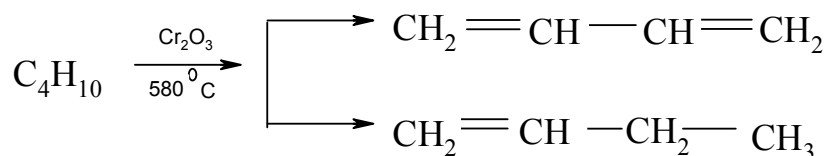


## 2. Химический состав нефти

*Дегидрирование.* В присутствии катализаторов от молекулы алканов отщепляются молекулы водорода. В присутствии катализатора при нагревании из алканов за счёт разрыва связи C—H происходит отщепление атомов водорода, что приводит к образованию алкенов. Например, дегидрированием этана можно получить этилен:

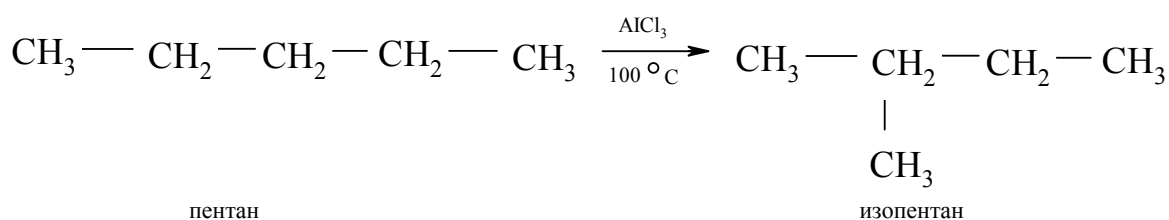


В результате дегидрирования бутана образуется бутилен или бутадиен:



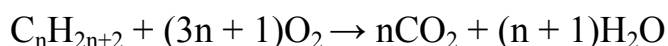
Образующаяся смесь изомерных бутиленов широко применяется для получения полимербензинов и в синтезе алкилатов, являющихся высокооктановыми компонентами бензинов.

*Изомеризация.* Под влиянием катализаторов при нагревании алканы изомеризуются в углеводороды разветвлённого строения:



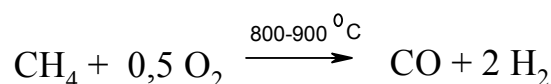
Реакция изомеризации используется для повышения октанового числа бензинов.

*Окисление.* В присутствии большого избытка кислорода (или воздуха) при высокой температуре алканы сгорают полностью до воды и диоксида углерода, например:

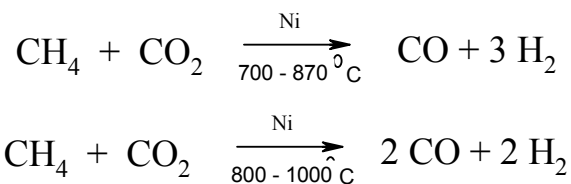


Эта реакция используется, главным образом, при получении из природного газа и нефтепродуктов тепловой энергии.

Неполное окисление метана кислородом воздуха приводит к образованию смеси оксида углерода и водорода, называемой синтез-газом:



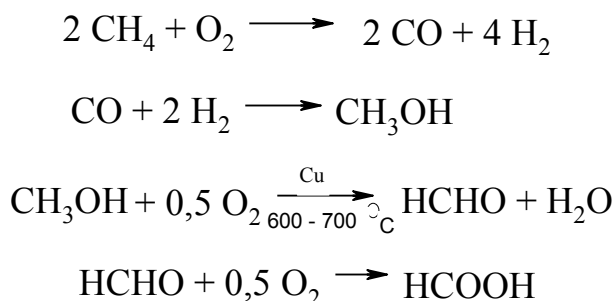
Синтез-газ получают также конверсией метана водяным паром или диоксидом углерода:



Синтез-газ используют для получения многих органических продуктов.

Окисление алканов кислородом воздуха в более мягких условиях приводит к получению смеси карбоновых кислот, спиртов, альдегидов, кетонов.

Окислением метана и продуктов его окисления можно получить метиловый спирт, формальдегид, муравьиную кислоту:

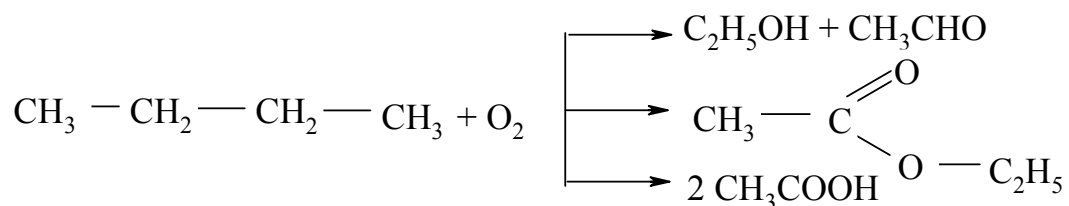


Метиловый спирт применяют в качестве горючего, растворителя, для предотвращения образования газовых гидратов в трубопроводах.

Формальдегид применяется во многих органических промышленных синтезах, большое количество его используется для получения пластмасс, пластификаторов, взрывчатых веществ. Применяют также для предотвращения бактериальной коррозии металлов, для борьбы с сульфатвосстанавливающими бактериями.

При неполном окислении этана образуются метиловый  $\text{CH}_3\text{OH}$  и этиловый  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  спирты, уксусный альдегид  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Для преимущественного получения спиртов используют воздух, обеднённый кислородом.

Исключительный интерес для промышленности представляет процесс неполного окисления бутана, позволяющий получить большое количество альдегида и уксусной кислоты:

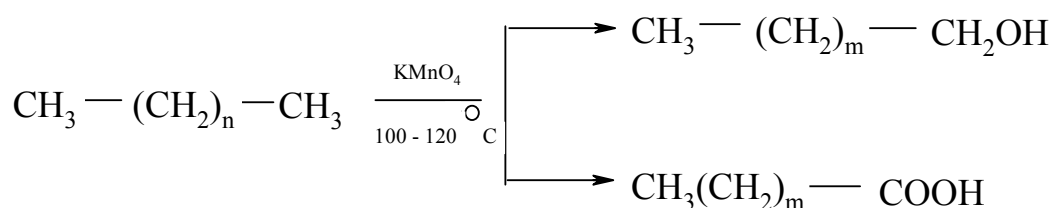


В зависимости от температуры процесса соотношение между продуктами окисления может существенно меняться.

Продукты окисления низших алканов находят применение в качестве готовой продукции или полупродуктов при синтезе присадок, моющих средств, алкилирующих агентов, компонентов ракетного топлива, растворителей.

Важное промышленное значение приобрело каталитическое окисление высших алканов ( $C_{12}-C_{25}$ ) с целью получения высших жирных спиртов и жирных кислот (ВЖС) (работы акад. С. С. Наметкина).

Сырьём являются парафины, получаемые при депарафинизации нефтепродуктов:

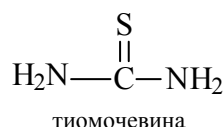


Образующиеся продукты (смесь спиртов и кислот) используются для получения поверхностно-активных соединений, моющих средств, пластификаторов.

**Комплексообразование.** Газообразные алканы образуют твёрдые комплексы с водой. Эти комплексы относятся к так называемым соединениям включения, или клатратным соединениям. Комплексы газообразных углеводородов с водой образуются при пониженной температуре ( $\sim 0^\circ \text{C}$ ). Иногда в газопроводах они могут быть причиной закупорки. В присутствии молекул газа вода кристаллизуется с образованием клеток, в которых заключены молекулы алкана («гость»). Так, пропан при давлении 0,4 МПа и температуре  $2^\circ \text{C}$  образует в воде кристаллическое соединение  $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ .

Алканы нормального строения, начиная с гептана, образуют при комнатной температуре соединения включения с мочевиной  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ . В этих соединениях молекулы мочевины соединяются между собой с помощью водородных связей и образуют спиралевидные гексагональные каналы диаметром  $4,9 \text{ \AA}$ , в которых находятся молекулы алкана.

Диаметр эффективного поперечного сечения молекулы алкана нормального строения  $3,8-4,2 \text{ \AA}$ . Поэтому молекулы н-алканов умецаются в этом канале в отличие от молекул изоалканов, эффективный диаметр которых значительно больше. Благодаря этому комплексообразованием с мочевиной можно отделить н-алканы от разветвлённых алканов. Однако слабо-разветвлённые алканы, молекулы которых имеют участок прямой цепи из 10 атомов углерода, также образуют устойчивые комплексы с мочевиной:

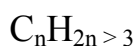




Тиомочевина образует соединения включения с изопарафинами. Диаметр гексагонального канала, образованного молекулами тиомочевины в соединении включения, равен  $7\text{Å}$ ; в этот канал могут быть легко включены молекулы даже сильно разветвлённых алканов. Молекулы углеводов в соединениях включения мочевины и тиомочевины удерживаются с помощью сил Ван-дер-Ваальса. Возможно также наличие слабых водородных связей.

## 2.3. Циклоалканы

*Циклоалканы (циклопарафины)* – это насыщенные углеводороды, содержащие цикл из 3, 4, 5, 6 и более атомов углерода:



Для предельных циклоалканов характерны изомерия углеводородного скелета и межклассовая изомерия с алкенами.

Нефти содержат от 25 до 75 % циклоалканов. Содержание и распределение структур циклоалканов по фракциям определяется типом нефти.

Моноциклические циклоалканы являются преобладающими компонентами нефти. Они представлены преимущественно метилзамещёнными циклопентанами и циклогексанами. Преобладают соединения, замещённые в положении 1,3 и 1,2,3.

Циклоалканы имеют более высокие температуры кипения и плавления, чем соответствующие алканы. Объясняется это тем, что вследствие более жёсткой структуры молекулы циклоалканов плотнее упаковываются в жидком или твёрдом состоянии, что увеличивает силы межмолекулярного взаимодействия.

Наличие одного алкильного заместителя в структуре циклоалкана нарушает симметрию молекулы, что приводит к резкому уменьшению температуры плавления.

На температуру кипения оказывает влияние расположение заместителей. Циклоалканы, имеющие заместители у соседних атомов углерода в цикле, кипят при более высокой температуре.

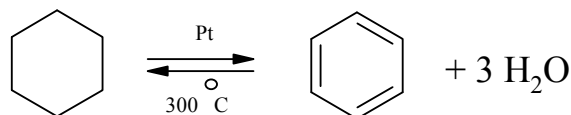
Температуры плавления моноалкилзамещённых циклоалканов намного ниже, чем у соответствующих алканов.

С увеличением числа и длины алкильных заместителей физические свойства циклоалканов приближаются к свойствам алканов.

По химическим свойствам циклоалканы близки к алканам. Они весьма устойчивы к действию самых разнообразных реагентов и в химические реакции вступают только в очень жёстких условиях или в присутст-

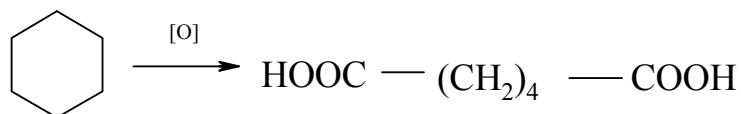
## 2. Химический состав нефти

вии активных катализаторов. Однако циклоалканы всё же легче, чем алканы, взаимодействуют с серной и азотной кислотами. В присутствии катализаторов (платины, палладия и никеля) шестичленные циклоалканы дегидрируются в соответствующие ароматические углеводороды (реакция Зелинского):



Эти реакции послужили основой для создания промышленного процесса каталитического риформинга (платформинга), с помощью которого получают ароматические углеводороды ряда бензола, широко используемые как высокооктановые компоненты к бензинам и сырьё для нефтехимического синтеза. При риформинге нефтяных фракций содержащиеся в них циклопентановые углеводороды изомеризуются в циклогексановые с последующим дегидрированием в ароматические углеводороды. Эта же реакция легко протекает в присутствии хлористого алюминия.

Циклогексаны, как и алканы, окисляются с трудом, образуя дикарбоновые кислоты:



Дикарбоновые кислоты широко применяются в нефтехимическом синтезе. В частности, на их основе получают полиэфирные и полиамидные волокна.

В настоящее время из нефтей выделяют лишь циклогексан, который используют в нефтехимическом синтезе. Другие циклоалканы нефтей используют в качестве добавок к бензинам либо перерабатывают с целью получения ароматических углеводородов.

Чем больше циклоалканов содержат бензины и керосины, тем более высококачественными топливами они являются. По отношению к детонационной стойкости они занимают среднее положение между алканами нормального строения и аренами. Наиболее высокими антидетонационными свойствами обладают циклопентан и циклогексан.

В дизельных топливах желательны моноциклоалканы с длинными боковыми цепями. Для реактивных топлив особенно желательны малоразветвлённые моноциклоалканы, поскольку при сгорании они выделяют много тепла и обладают низкой температурой застывания.

Для смазочных масел предпочтительнее моно- и бициклические циклоалканы с длинными боковыми цепями. Они имеют хорошую вязкость, смазывающую способность, низкую температуру застывания.

Непредельными или ненасыщенными углеводородами называются соединения, содержащие двойные или тройные связи. Непредельные углеводороды образуют несколько гомологических рядов, состав которых выражается одной из следующих формул:  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_{2n-2}$ ,  $C_nH_{2n-4}$  и т. д.

## 2.4. Алкены

*Алкены* – это непредельные углеводороды, содержащие в молекуле, кроме одинарных связей, одну двойную углерод-углеродную связь. Состав их отражает общая формула  $C_nH_{2n}$ .

Фрагменты молекул алкенов по месту расположения двойной связи имеют плоскостное строение.

Для алкенов характерна структурная и пространственная изомерия (изомерия углеводородного скелета, положения кратных связей, межклассовая, а также *цис*- и *транс*-изомерия).

Алкены с 2 – , 3 – и 4 – атомами углерода при нормальных условиях – газы, алкены  $C_5$ – $C_{17}$  – жидкости, а следующие – твёрдые вещества.

*Цис*-изомеры имеют более низкие температуры плавления, более высокие температуры кипения, большую плотность и более высокие показатели преломления по сравнению с *транс*-изомерами.

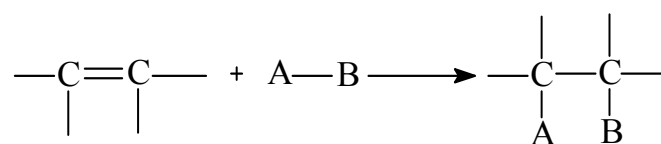
Плотность алкенов несколько выше, чем соответствующих алканов.

Алкены в воде растворяются мало, но лучше, чем алканы. Они хорошо растворяются в органических растворителях.

Адсорбционная способность алкенов ниже, чем аренов, но выше, чем алканов. На этом основано количественное определение алкенов в нефтепродуктах методом адсорбционной хроматографии.

Для алкенов характерно избирательное поглощение инфракрасных лучей, поэтому инфракрасные спектры используются при обнаружении и установлении их строения.

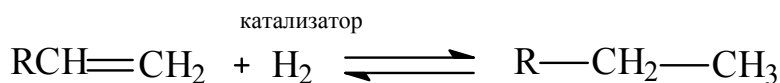
Химические свойства алкенов определяются наличием двойной связи. При действии на двойную связь различных реагентов разрывается менее прочная  $\pi$ -связь и образуются две прочные  $\sigma$ -связи. При разрыве её за счёт освободившихся валентностей углерода присоединяются другие атомы или группы атомов, т. е. для алкенов характерны реакции присоединения:



## 2. Химический состав нефти

### 1. Присоединение водорода (каталитическое гидрирование)

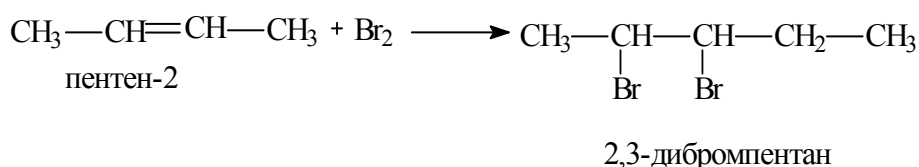
Присоединение водорода к алкенам или циклоалкенам приводит к алканам или соответственно циклоалканам:



### 2. Галогенирование

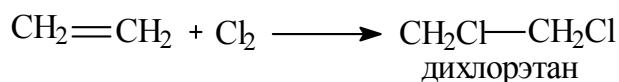
Алкены при обычных условиях присоединяют галоген, особенно легко хлор и бром. В результате образуются дигалогенпроизводные алканы, содержащие галогены у соседних атомов углерода.

Реакция алкенов с бромом используется для качественного обнаружения непредельных соединений в нефтепродуктах, так как при этом взаимодействии происходит обесцвечивание бурого раствора брома:

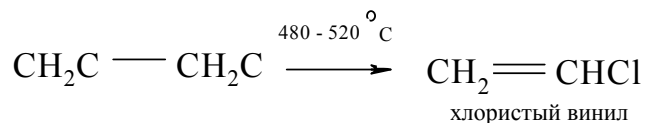


На реакции присоединения брома и йода основано и количественное определение алкенов в нефтепродуктах методами бромных и йодных чисел.

Хлорирование алкенов имеет большое значение в производстве пластмасс, каучуков, растворителей. Хлорированием этилена получают растворитель – дихлорэтан:

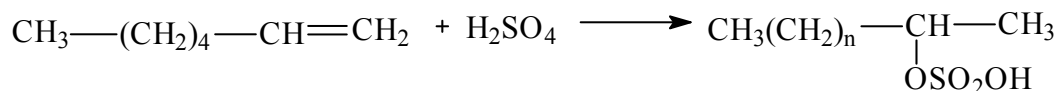


Из дихлорэтана получают хлористый винил – важный продукт для производства полихлорвиниловых пластмасс:



### 3. Сульфирование

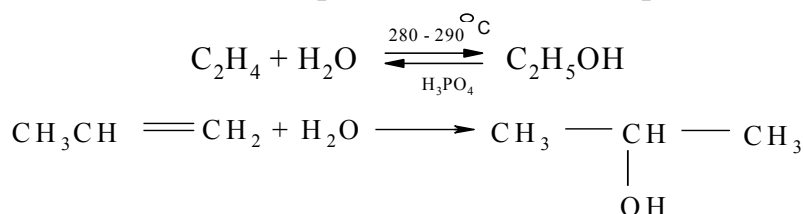
Присоединение серной кислоты к алкенам и циклоалкенам следует правилу Марковникова: атом отрицательной части реагента присоединяется к атому углерода, связанному с наименьшим числом атомов водорода. В результате реакции образуются кислые эфиры серной кислоты (алкилсульфаты), применяемые для получения поверхностно-активных веществ:



Реакция используется также для очистки и определения алкенов в нефтепродуктах. Для этой цели применяется серная кислота с концентрацией 80–90 %, так как более концентрированная кислота взаимодействует также и с аренами.

#### 4. Гидратация

Гидратацией алканов – присоединением воды – получают в промышленности одноатомные спирты: этиловый, изопропиловый и другие:

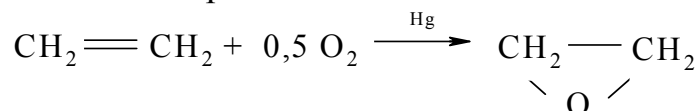


Важнейшим из них является этиловый спирт, который используется в качестве растворителя в производстве синтетического каучука, полимеров, эфиров, как горючее, антифриз и т. д.

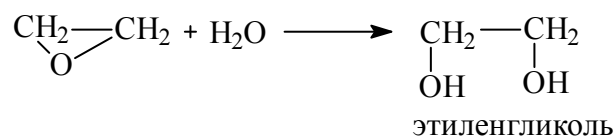
Этиловый, изопропиловый и другие спирты используют для вытеснения остаточной нефти. Их добавляют к кислотам при кислотной обработке скважин, что приводит к снижению набухаемости глинистых пород. Это способствует увеличению радиуса воздействия кислотой на пласт, облегчению выноса продуктов реакции из призабойной зоны и увеличению эффективности кислотных обработок.

#### 5. Окисление

Окислением этилена производят окись этилена:

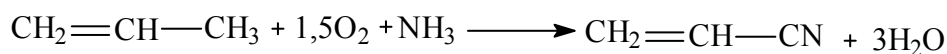


Окись этилена используют главным образом для производства этиленгликоля:



Он применяется для получения полиэфирных волокон, этаноламинов, поверхностно-активных веществ, антифризов.

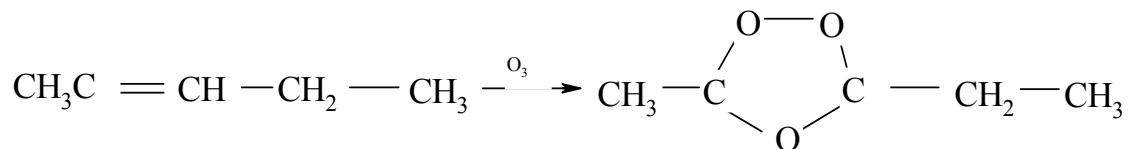
При окислении смеси пропилена с аммиаком образуется акрилонитрил – важный мономер для создания синтетического каучука и химических волокон (нитрон), полимеров, которые находят широкое применение в нефтехимической промышленности:



Важное промышленное значение имеют реакции полимеризации алкенов.

### 6. Озонирование

Озон количественно присоединяется к алкенам при комнатной температуре. При этом ароматические углеводороды, находящиеся вместе с алкенами в нефтепродукте, практически не реагируют с озоном:

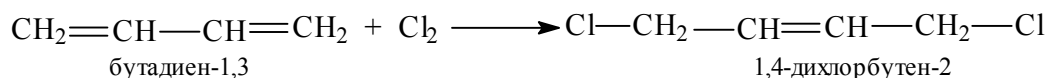


На реакции озонирования алкенов основано количественное определение алкенов в нефтепродуктах.

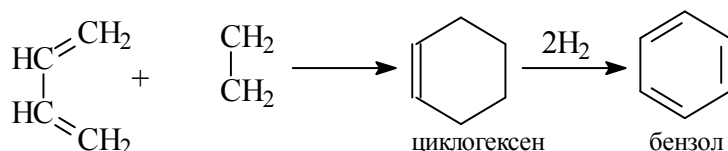
Циклоалкены и алкадиены способны ко всем вышеперечисленным реакциям, характерным для двойной связи.

Однако непредельные соединения с сопряжёнными двойными связями обладают рядом специфических особенностей. Это в первую очередь сказывается на реакции присоединения.

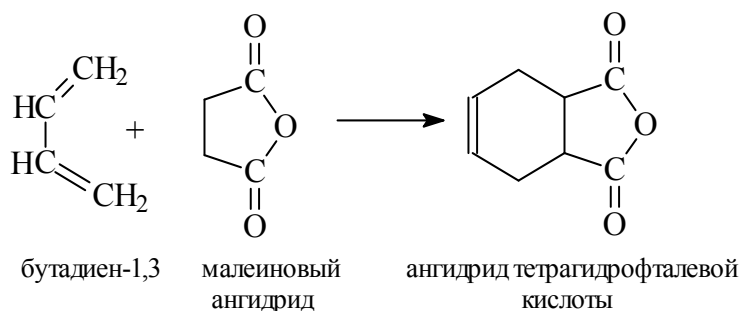
При воздействии галогенов, водорода и других реагентов на алкадиены с сопряжёнными связями происходит присоединение к крайним атомам углерода, и в середине молекулы возникает вместо одинарной двойная связь:



Большое значение имеют реакции присоединения алкена к диену с сопряжёнными двойными связями (реакции диенового синтеза):



Эта реакция лежит в основе образования аренов при термической переработке алканов. На реакции диенового синтеза с малеиновым ангидридом основано отделение диенов и их количественное определение в нефтепродуктах, поскольку образующийся продукт представляет собой кристаллическое вещество:



## 2.5. Алкины

*Алкины* – это углеводороды, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии *sp*-гибридизации и связаны друг с другом тройной связью:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$

Общая формула:  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ,  $n \geq 2$ .

Для алкинов характерна изомерия положения тройной связи, изомерия цепи и межклассовая изомерия с алкадиенами.

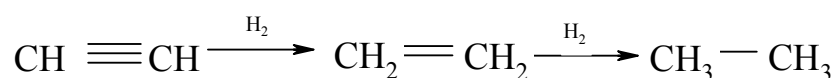
Низшие алкины  $\text{C}_2-\text{C}_4$  – газы,  $\text{C}_5-\text{C}_6$  – жидкости, высшие – твёрдые вещества. Температура кипения алкинов несколько выше, чем у соответствующих алкенов. Это связано с повышенным межмолекулярным взаимодействием в ряду алканов, поскольку они обладают некоторым дипольным моментом. По этой же причине растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем алкенов и алканов, однако она всё же очень мала.

Плотность и показатель преломления алкинов значительно выше, чем у алкенов и тем более алканов.

Химические свойства алкинов обусловлены природой тройной связи, особенностями углеродных атомов, находящихся в состоянии *sp*-гибридизации. Типичными реакциями алкинов, так же как и для алкенов, являются реакции присоединения. Но они для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов.

### 1. Гидрирование

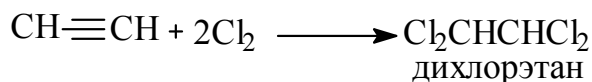
В присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) происходит присоединение водорода:



Тройная связь гидрируется легче, чем двойная. Реакцию можно остановить на стадии образования алкена.

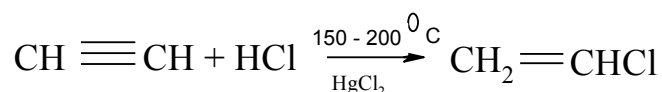
### 2. Галогенирование

Реакция взаимодействия с галогенами протекает медленнее, чем для алкенов. Эта реакция используется для синтеза растворителей:



### 3. Гидрогалогенирование

Гидрохлорированием ацетилен в промышленности получают винилхлорид:

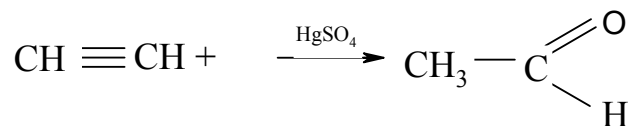


Из винилхлорида получают полимер – поливинилхлорид.

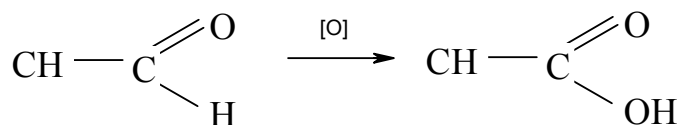


#### 4. Гидратация

Непосредственная гидратация ацетилена приводит к образованию ацетальдегида (реакция открыта в 1881 г. М. Г. Кучеровым):

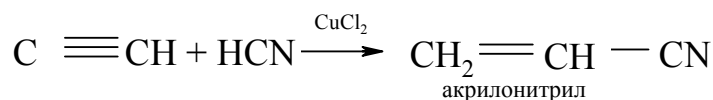


Ацетальдегид широко используется для получения ценных химических продуктов, таких как, например, уксусная кислота:

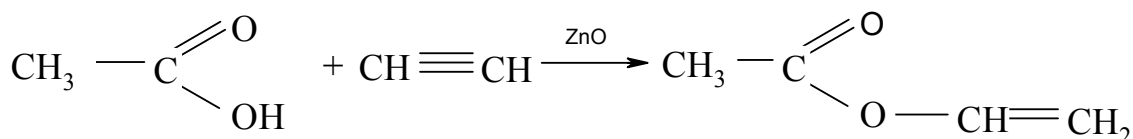
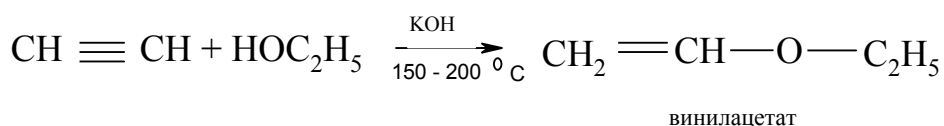


Уксусная кислота служит для получения химических волокон и пластмасс, растворителей и многих других продуктов. Она используется для кислотной обработки высокотемпературных скважин с целью увеличения нефтеотдачи пластов.

#### 5. Присоединение синильной кислоты:



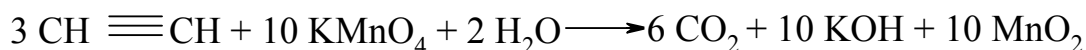
#### 6. Присоединение органических кислот и спиртов:



Образующиеся виниловые эфиры используются как мономеры для производства полимеров и пластических масс.

#### 7. Окисление

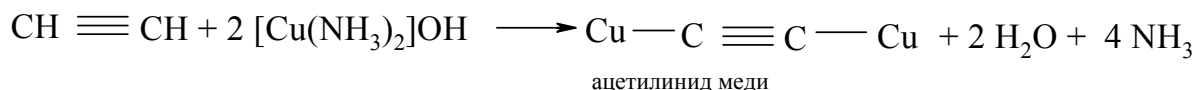
Алкины окисляются легче алкенов. Процесс сопровождается разрывом углеродной цепи по месту тройной связи. При добавлении раствора перманганата кальция алкины быстро его обесцвечивают, что может быть использовано как качественная реакция на тройную связь:



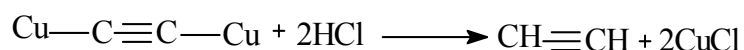
### 8. Реакции замещения

Отличительной особенностью алкинов является подвижность атомов водорода, соединённых с углеродными атомами, имеющими тройную связь. Этот атом легко замещается на галогены, металлы. В результате взаимодействия с металлами образуются ацетилениды.

Например, при действии на ацетилен аммиачным раствором  $\text{CuOH}$  образуется красно-коричневый осадок ацетиленида меди:



Эту реакцию можно использовать для обнаружения алкинов с концевой тройной связью и выделения ацетиленовых углеводородных смесей. После осаждения и отделения ацетиленидов свободные алкины можно выделить действием минеральных кислот:



Промышленное значение имеют реакции полимеризации алкинов.

## 2.6. Непредельные углеводороды нефти и нефтепродуктов, влияние на качество топлив, применение

Ранее считалось, что алкены либо не содержатся в нефтях, либо содержатся в незначительных количествах. В конце 80-х годов было показано, что в ряде нефтей Восточной Сибири содержание алкенов может достигать до 15–20 % от массы нефти.

В небольших количествах они найдены и в канадской нефти. Из неё выделены углеводороды от  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  до  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ . В малых количествах непредельные углеводороды присутствуют в продуктах простой перегонки нефти. Значительное количество непредельных углеводородов содержится в газах термической и каталитической переработки нефтяных фракций (до 25 %). Большое количество газообразных алкенов присутствует и в жидких продуктах крекинга – бензинах. В них присутствуют алкены нормального и изостроения, циклоалкены (циклопентен, циклогексен и их гомологи), арены с двойной связью в боковой цепи (стирол, инден и их гомологи).

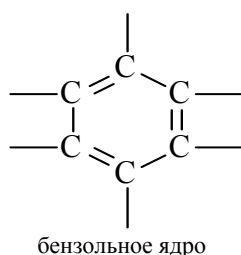
Алкадиены содержатся в продуктах парового крекинга и пиролиза в количествах от 5 до 10 % (масс.). В основном это 1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен (пиперилен), циклопентадиен.

Непредельные углеводороды повышают октановое число топлив. Однако вследствие высокой реакционной способности они легко окисляются кислородом воздуха (особенно диены). В результате окисления образуются осадки и смолы, которые могут привести к нарушению работы двигателей. Поэтому для получения стабильных к окислению нефтепродуктов их либо подвергают очистке от непредельных углеводородов, либо добавляют антиокислители.

Непредельные углеводороды являются важнейшим сырьём для нефтехимической промышленности. На их основе производят большую часть всех нефтехимических продуктов.

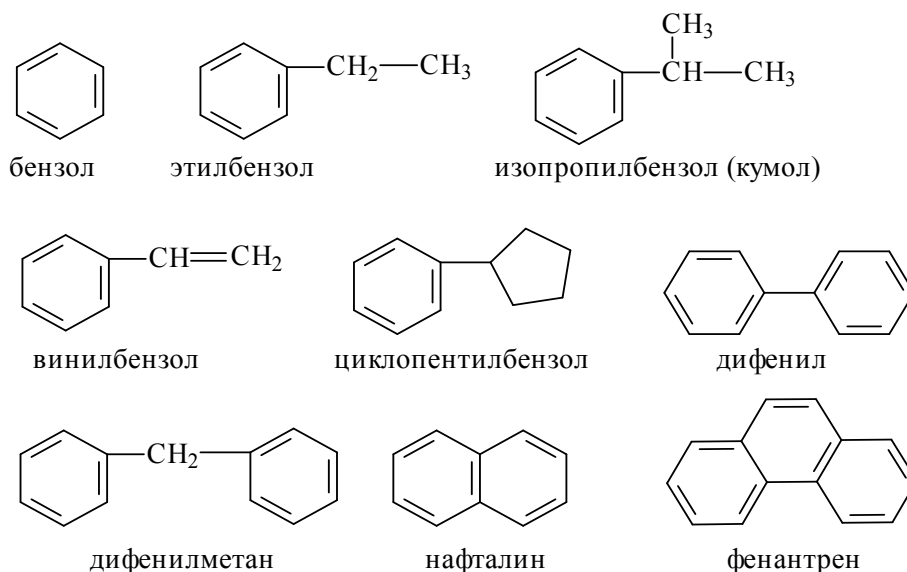
## 2.7. Арены

Арены, или ароматические углеводороды, – соединения, содержащие в молекуле особую циклическую группировку из шести атомов углерода, которая называется бензольной группировкой (бензольное ядро):



Название углеводородов этой группы – «ароматические соединения» – случайное и сегодня потеряло свой первоначальный смысл. Действительно, первые открытые соединения или обладали специфическим, иногда приятным запахом, или были выделены из природных сильно пахнущих продуктов. Но количество «ароматных» веществ среди многочисленных известных соединений этой группы невелико. В то же время наблюдается ряд особенностей в строении, физических свойствах и химическом поведении этих веществ, связанных с наличием в молекуле бензольных группировок.

Различают одноядерные (одна бензольная группировка в молекуле) и многоядерные ароматические углеводороды, содержащие две или более бензольные группировки. В молекулах аренов в качестве боковых цепей могут находиться углеводородные радикалы с неразветвлённой или разветвлённой углеродной цепочкой, а также содержащие двойные или тройные связи и циклические группировки:

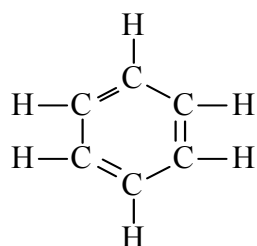


Следовательно, арены могут содержать в молекуле наряду с ароматическими ядрами разнообразные по строению алифатические цепи, а также включать в состав молекулы другие (не содержащие ядер бензола) циклические группировки.

Первый и один из наиболее важных представителей гомологического ряда одноядерных ароматических углеводородов – бензол  $C_6H_6$ . Отсюда и общее название гомологического ряда – ряд бензола.

Общая формула моноциклических аренов  $C_nH_{2n-6}$  показывает, что они являются ненасыщенными соединениями.

В 1865 г. немецкий химик А. Ф. Кекуле предложил циклическую формулу бензола с сопряжёнными связями (чередуются простые и двойные связи) – циклогексатриен-1,3,5:



Такая структура молекулы бензола не объясняла следующие свойства бензола:

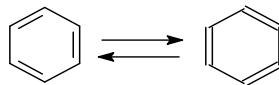
1) для бензола характерны реакции замещения, а не присоединения, свойственные ненасыщенным соединениям. Реакции присоединения возможны, но протекают труднее, чем для алкенов;

2) бензол не вступает в реакции, являющиеся качественными реакциями на непредельные углеводороды (с бромной водой и раствором  $KMnO_4$ ).

Чтобы выйти из этого затруднения, Кекуле был вынужден допустить возможность постоянного изменения положения двойных связей в молеку-

## 2. Химический состав нефти

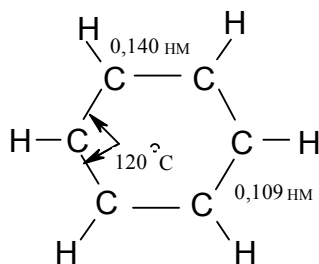
ле бензола, т. е. выдвинул теорию «осцилляции», согласно которой двойные связи не фиксированы на одном месте:



Проведённые позже электронографические исследования показали, что все связи между атомами углерода в молекуле бензола имеют одинаковую длину 0,140 нм (среднее значение между длиной простой связи C—C 0,154 нм и двойной связи C=C 0,134 нм). Угол между связями у каждого атома углерода равен  $120^\circ$ . Молекула представляет собой правильный плоский шестиугольник.

Современная теория для объяснения строения молекулы  $C_6H_6$  использует представление о гибридизации орбиталей атома углерода.

Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Каждый атом C образует три  $\sigma$ -связи (две с атомами углерода и одну с атомом водорода). Все  $\sigma$ -связи находятся в одной плоскости:



Каждый атом углерода имеет один  $p$ -электрон, который не участвует в гибридизации. Негибридизированные  $p$ -орбитали атомов углерода находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости  $\sigma$ -связей. Каждое  $p$ -облако перекрывается с двумя соседними  $p$ -облаками, и в результате образуется единая сопряжённая  $\pi$ -система (рис. 5).

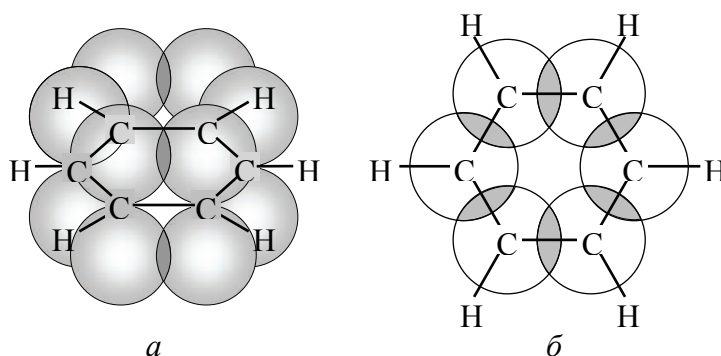
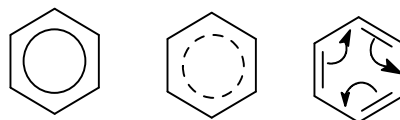


Рис. 5. Взаимное перекрывание  $2p$ -орбиталей в молекуле бензола: *a* – вид сбоку; *б* – вид сверху

В результате такого равномерного перекрывания  $2p$ -орбиталей всех шести углеродных атомов происходит «выравнивание» простых и двойных связей, т. е. в молекуле бензола отсутствуют классические двойные и оди-

нарные связи. Равномерное распределение  $\pi$ -электронной плотности между всеми углеродными атомами, обусловленное  $\pi$ -электронным сопряжением, и является причиной высокой устойчивости молекулы бензола.

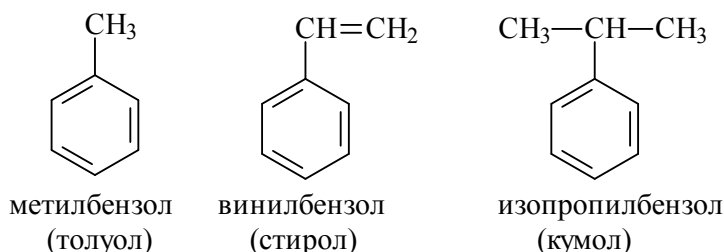
В настоящее время нет единого способа графического изображения молекулы бензола с учётом его реальных свойств. Практически это и невозможно сделать. Но чтобы подчеркнуть выравнивание  $\pi$ -электронной плотности в молекуле бензола, прибегают к помощи следующих формул:



Таким образом, по современным данным все связи между атомами углерода в кольце бензола одинаковы и по длине занимают промежуточное положение между одинарными и двойными. Однако в конденсированных аренах не все межатомные связи в кольце сохраняют равнозначность, вследствие чего для них применяется более общее изображение с тремя двойными связями.

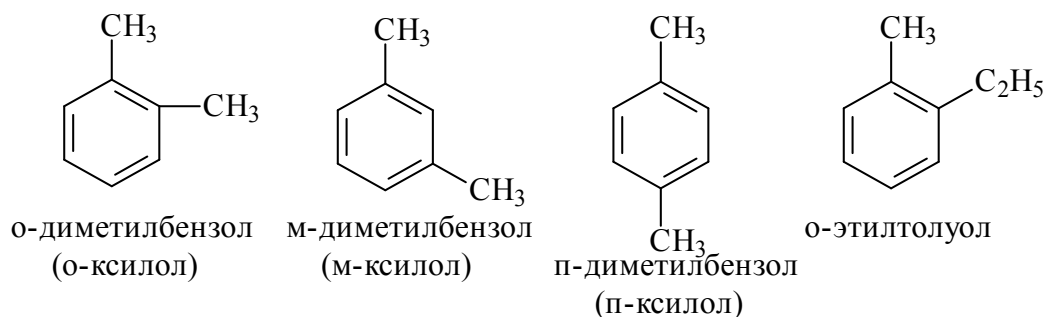
#### *Номенклатура и изомерия монозамещённых бензолов*

Простые производные бензола называют замещёнными бензола. В этом случае заместитель обозначается приставкой перед словом «бензол». Так, бензол, в котором один из атомов водорода заменен на этильную группу, называется этилбензолом. Многие бензолы имеют тривиальные названия, которые широко распространены:



#### **Дизамещённые бензолы**

Три возможных изомера дизамещённых бензолов обозначаются приставками «орто-», «мета-», «пара-»:



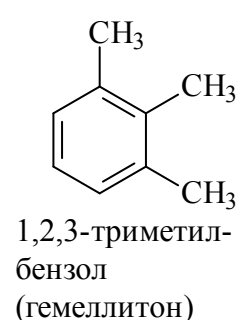
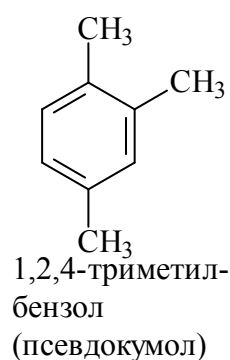
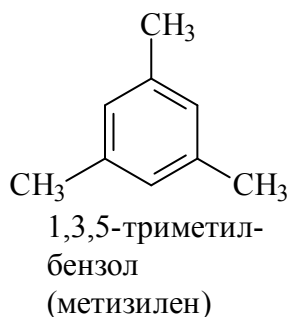
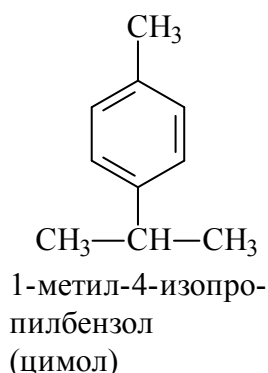
## 2. Химический состав нефти

Если заместители неодинаковы, то их перечисляют перед словом бензол в алфавитном порядке, например, о-пропилэтилбензол.

Если один из заместителей отвечает монозамещенному бензолу с тривиальным названием (например, толуол), то дизамещенный бензол в этом случае называют как производное этого соединения.

В отличие от диметилциклоалканов диметилбензолы являются плоскими и не имеют *цис*-, *транс*-изомеров.

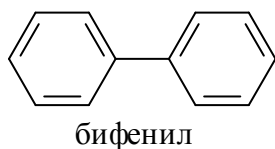
Если в одном кольце присутствуют два или более заместителей, их положение можно указать цифрами, учитывая, что номера атомов углерода, у которых расположены заместители, должны быть наименьшими:



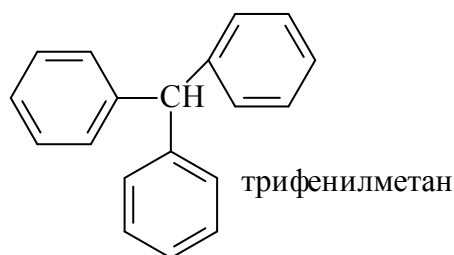
При удалении атома водорода от одного из углеродных атомов бензола образуется *фенильная* группа C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—, а при удалении одного метильного водорода из молекулы толуола — бензильная группа C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>—. Общее название групп, производных от ароматических соединений, — *арилы*.

### Полициклические арены

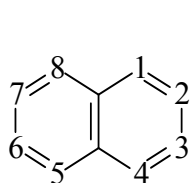
Углеводороды, в которых два или более бензольных кольца связаны простой связью, в соответствии с числом колец называют би-, тер- и т. д. фенилами, например:



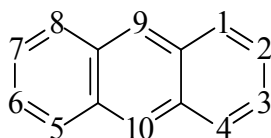
Ди- и полиариалканы называются как арилзамещенные алканы:



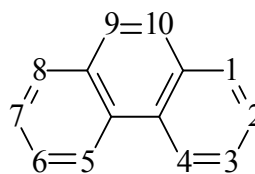
Для многих конденсированных аренов употребляются тривиальные названия:



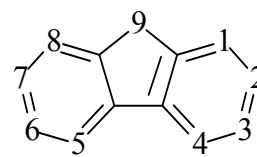
нафталин



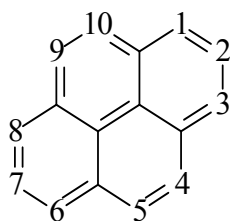
антрацен



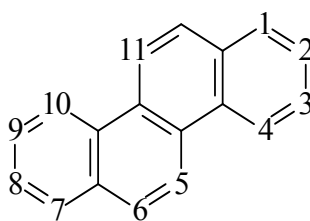
фенантрен



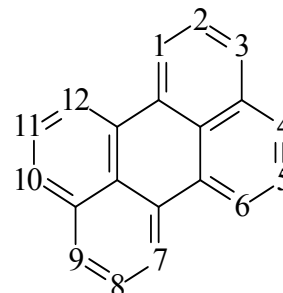
флуорен



пирен



хризен



перилен

Номера, которыми обозначены атомы, используют при необходимости для указания положения заместителей.

### Физические свойства

Физические свойства аренов связаны с числом атомов углерода, наличием заместителей и расположением их в молекуле. Арены имеют более высокие температуры кипения, чем соответствующие циклоалканы. Это объясняется плотной упаковкой их молекул (плоское кольцо), а также более сильным физико-химическим взаимодействием между молекулами вследствие наличия  $\pi$ -электронов.

Гомологи с рядом расположенными алкильными заместителями кипят при более высоких температурах, чем *n*-изомеры.

Температуры плавления аренов тем выше, чем симметричнее расположены алкильные заместители. Это объясняется тем, что асимметрия затрудняет упорядочение вещества в твёрдом состоянии.

Увеличение числа циклов сопровождается повышением температуры плавления. Появление боковых цепей снижает температуру плавления, а удлинение цепи приводит к её повышению.

Все гомологи, более богатые водородом, обладают меньшей плотностью. Наименьшая плотность свойственна аренам с симметричным расположением заместителей вследствие их менее плотной упаковки в веществе. Для аренов характерны максимальные среди других углеводородов плотность и показатель преломления, что используется в аналитических целях.



## 2. Химический состав нефти

Отличительным свойством аренов от других классов углеводородов, встречающихся в нефти, является их способность поглощать лучистую энергию в ультрафиолетовой области спектра. На этом основан аналитический метод их определения.

Кроме того, арены отличаются от других углеводородов ярко выраженной способностью избирательно растворяться в некоторых растворителях. К таким избирательным (селективным) растворителям относятся полярные жидкости: сернистый ангидрид, диметилсульфат, сульфолан, ацетон, фенол, фурфурол, диэтиленгликоль, анилин, нитробензол и др.

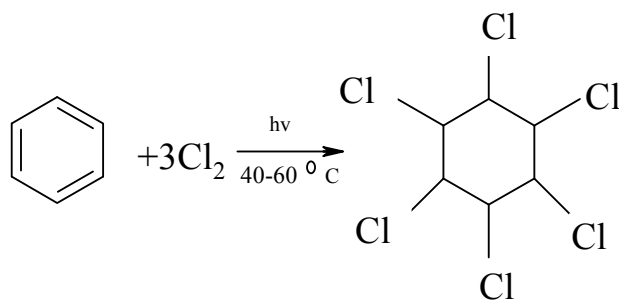
Селективные растворители используют в промышленности для выделения аренов из нефтяных фракций и нефтепродуктов, а также для их разделения на индивидуальные соединения.

Кроме того, арены способны целиком количественно адсорбироваться на силикагеле, алюмогеле и некоторых других адсорбентах. Для высших аренов десорбция растворителями идёт с различной скоростью, что позволяет хроматографически разделять и выделять отдельных представителей или узкие фракции ароматических углеводородов из нефтяных фракций.

### Химические свойства и использование

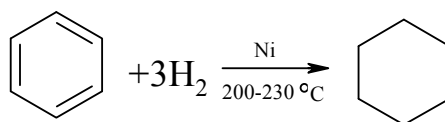
1. *Реакции присоединения.* Арены вступают в реакции присоединения с большим трудом. Для этого требуются высокие температуры, ультрафиолетовое облучение и катализаторы. К ним относятся:

*Галогенирование:*



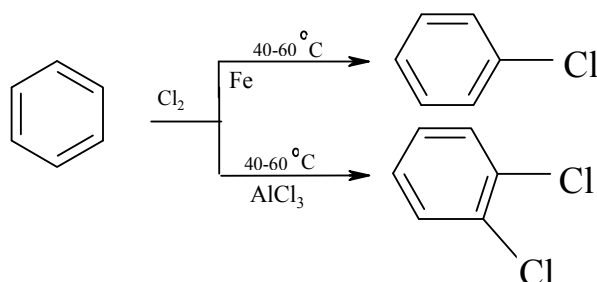
Гексахлоран используется в качестве инсектицида.

*Гидрирование:*

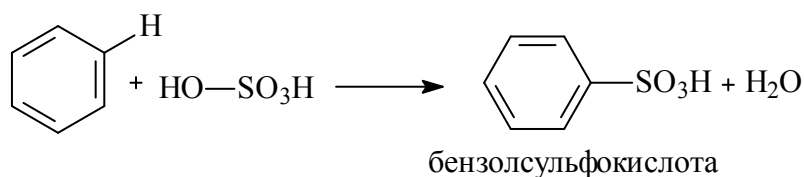


2. *Реакции замещения* наиболее характерны для аренов. Они протекают в сравнительно мягких условиях. Особенно легко вступают в реакции замещения гомологи бензола.

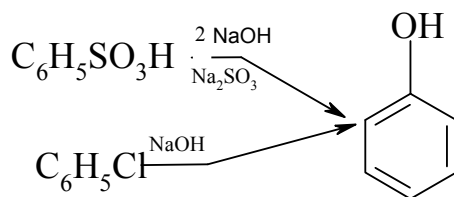
*Галогенирование.* В зависимости от условий галогенирования можно получить продукты различной степени замещения:



*Сульфирование.* Концентрированная серная кислота легко замещает водород на остаток серной кислоты с образованием сульфокислоты.



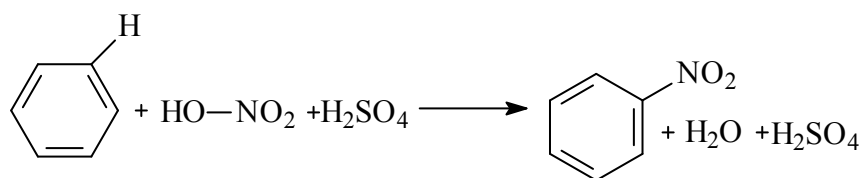
Эта реакция протекает количественно и может служить одним из способов определения содержания аренов в нефтяных фракциях.



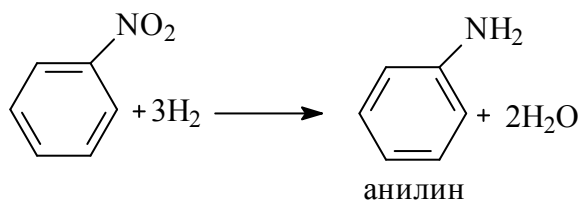
Из бензолсульфокислоты и хлорбензола сплавлением их со щёлочью получают фенол.

Основная область применения фенола — производство фенолформальдегидных смол.

*Нитрование.* При действии на бензол смесью концентрированных азотной и серной кислот получается нитробензол:



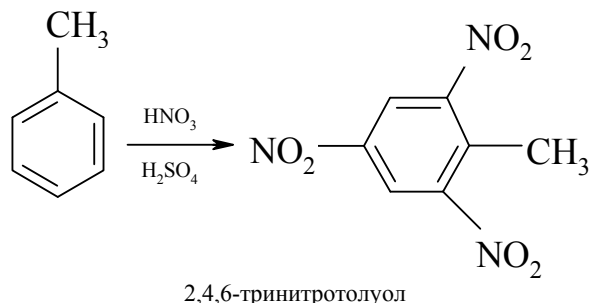
Восстановлением нитробензола получают анилин:



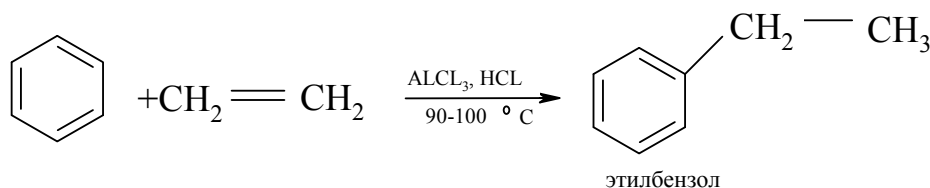
## 2. Химический состав нефти

Большая часть анилина используется для производства полиуретановых пенопластов.

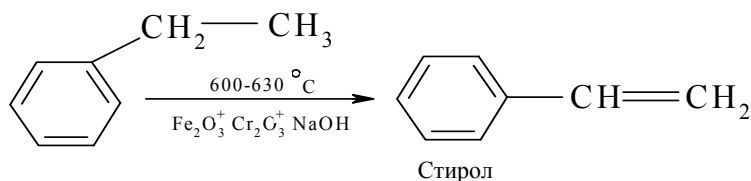
При полном нитровании толуола получают взрывчатое вещество тротил (2,4,6-тринитротолуол):



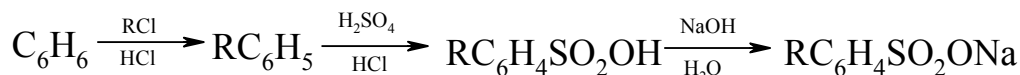
3. *Алкилирование.* В присутствии таких катализаторов, как  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{BF}_3$ , арены вступают в реакцию алкилирования с алкенами, спиртами, галоидзамещёнными алканами. Таким способом в промышленности получают этилбензол и изопропилбензол:



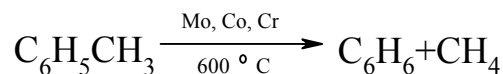
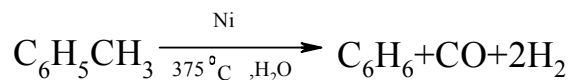
Каталитическим дегидрированием из этилбензола получают стирол, а из изопропилбензола –  $\alpha$ -метилстирол – ценные мономеры, используемые в производстве каучуков и пластмасс:



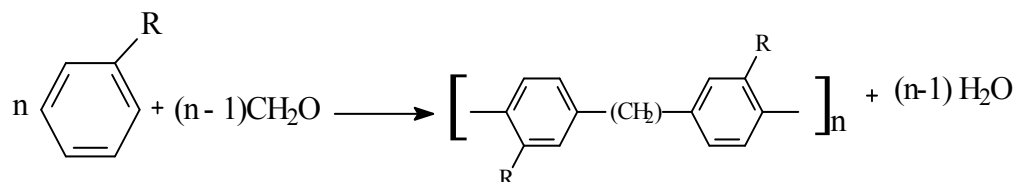
Алкилированием бензола хлоралканами и дальнейшим сульфированием и нейтрализацией образующихся продуктов получают алкиларилсульфонаты – синтетические поверхностно-активные вещества. Эти вещества с некоторыми добавками называют сульфонолами:



4. *Деалкилирование и гидродеалкилирование.* В связи с тем, что наибольшее значение имеет бензол, его в настоящее время получают деалкилированием или гидродеалкилированием толуола:

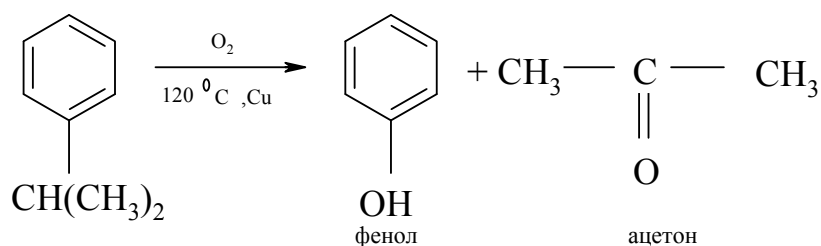
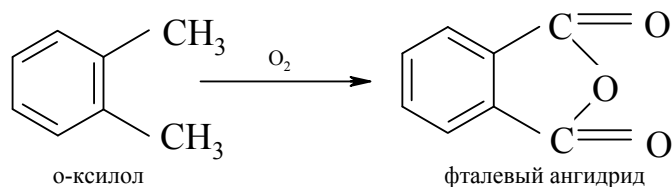
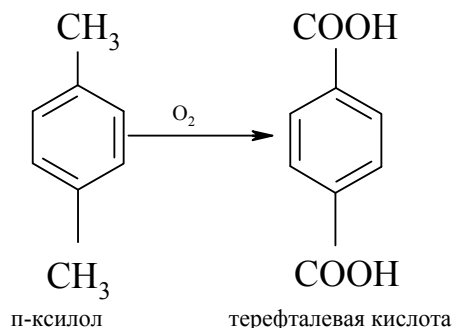


5. *Конденсация с формальдегидом.* В присутствии концентрированной серной кислоты арены конденсируются с формальдегидом с образованием нерастворимого осадка бурого цвета:



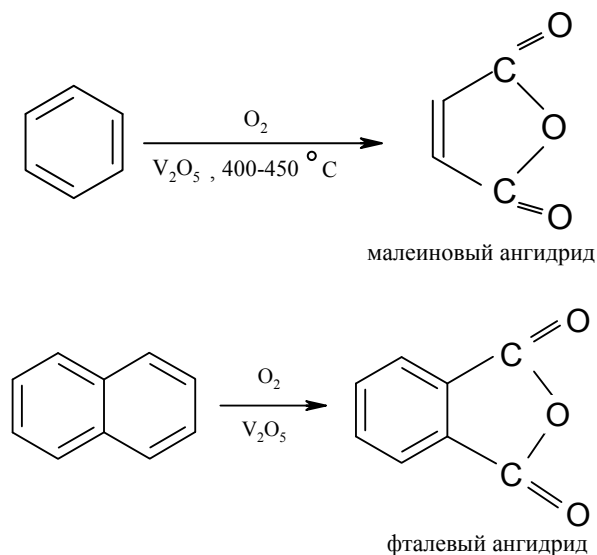
Эту реакцию применяют для аналитического определения аренов в нефтяных фракциях.

6. *Окисление.* Арены (кроме бензола, нафталина и других голоядерных гомологов) легко вступают в реакции окисления. В ряду алкилпроизводных аренов устойчивость к окислению падает с увеличением длины и степени разветвления боковой цепи. При этом образуются кислые соединения. Эти свойства аренов широко используются в промышленности для получения кислородсодержащих производных:



## 2. Химический состав нефти

С целью получения терефталевой кислоты разработаны также различные процессы окисления толуола. Наиболее устойчивыми к окислению кислородом воздуха являются бензол и нафталин. Однако и они в очень жёстких условиях (высокая температура, катализатор) окисляются с разрывом бензольного кольца:



Терефталевая кислота – полупродукт для производства синтетического полиэфирного волокна – лавсана (терилена). Фталевый ангидрид применяется для производства алкидных и полиэфирных смол, пластификаторов, репеллентов. Малеиновый ангидрид используется в производстве полиэфирных смол и присадок к смазочным маслам.

*Образование комплексов с пикриновой кислотой.* Полициклические арены (нафталин, антрацен и их гомологи) легко образуют комплексные соединения с пикриновой кислотой (2,4,6-тринитрофенол) – пикраты.

Бензол и его гомологи не образуют стабильных комплексов и могут служить растворителями при комплексообразовании.

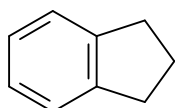
Пикраты ароматических углеводородов представляют собой твёрдые кристаллические вещества жёлтого цвета, имеющие чёткие температуры плавления. Каждому полициклическому углеводороду соответствует пикрат с определённой температурой плавления. По температуре плавления пикрата можно идентифицировать полициклический ароматический углеводород.

Комплексообразование с пикриновой кислотой используется как метод выделения полициклических ароматических углеводородов. Пикраты легко разлагаются горячей водой. Пикриновая кислота растворяется в воде, а полициклические ароматические углеводороды выделяются в свободном виде.

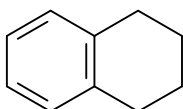
## 2.8. Углеводороды смешанного строения

Высококипящие фракции нефти состоят в основном из углеводородов смешанного (гибридного) строения. Это полициклические углеводороды, молекулы которых содержат циклоалкановые структуры, конденсированные с аренами.

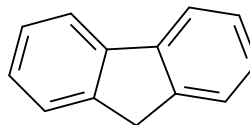
В керосино-газойлевых фракциях содержатся простейшие гибридные бициклические углеводороды и их гомологи:



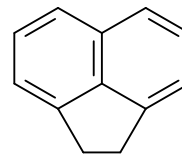
индан



тетралин



флуорен



аценафтен

Ареновые циклы гибридных углеводородов имеют преимущественно короткие (метильные или этильные) заместители, циклоалкановые кольца — один или два довольно длинных алкильных заместителя. Особенно много гибридных углеводородов в масляных фракциях. Строение их изучено мало.

Гибридные углеводороды являются нежелательными компонентами смазочных масел, поскольку ухудшают вязкостные свойства и уменьшают стабильность их против окисления.

## 2.9. Арены нефти, влияние на свойства нефтепродуктов, применение

Общее содержание аренов в нефтях составляет 10–20 % масс., а в ароматических нефтях их содержание доходит до 35 %. Наиболее богаты аренами молодые нефти.

Общим для всех нефтей является повышение содержания аренов с температурой выкипания нефтяных фракций.

Содержание моноциклических производных ряда бензола в бензиновых фракциях колеблется от 5 до 25 % в зависимости от месторождения исходной нефти.

В этих фракциях присутствуют все метилзамещённые изомеры бензола до  $C_{10}$  включительно. Толуол, м-ксилол и 1,2,4-триметилбензол представляют основные компоненты нефти. Среди дизамещённых гомологов бензола преобладают 1,3-, среди триалкилбензолов — 1,3,5- и 1,2,4-изомеры.

В керосиновых и газойлевых фракциях содержится от 15 до 35 % аренов. Кроме гомологов бензола здесь обнаружены нафталин, бифенил, бифенилэтан и их метилпроизводные. Нафталин присутствует в очень не-

## 2. Химический состав нефти

больших количествах, подтверждая общую закономерность, в соответствии с которой первые члены гомологических рядов всегда находятся в нефтях в меньших концентрациях по сравнению с вышестоящими гомологами. В более высококипящих фракциях присутствуют полициклические арены, такие как антрацен, фенантрен, пирен, флуорен, хризен, перилен и их алкильные (главным образом, метильные) производные.

Среднее содержание аренов, характерное для нефтей России различных типов (в % масс. в расчёте на арены): бензольные – 67 %, нафталиновые – 18 %, фенантроновые – 8 %, хризеновые и бензофлуореновые – 3 %, пиреновые – 2 %, антраценовые 1 %, прочие арены – 1 %. Гомологи фенантрена присутствуют в значительно большем количестве, чем гомологи антрацена, что согласуется с относительным содержанием этих структур в растительных и животных тканях.

Арены являются желательными компонентами карбюраторных топлив, так как обладают высокими октановыми числами (толуол – 103, этилбензол – 98).

Присутствие аренов в значительных количествах в дизельном и реактивном топливах ухудшает условия сгорания и поэтому крайне нежелательно.

Полициклические арены с короткими боковыми цепями ухудшают эксплуатационные свойства масел и поэтому из них удаляются.

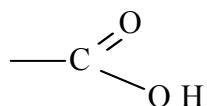
Арены являются ценным сырьём для нефтехимического синтеза, при производстве синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, анилино-красочных и взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов. Наибольшее значение имеют бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, нафталин.

### 2.10. Кислородные соединения

Содержание кислородных соединений в нефти достигает 10 %. Основная часть кислорода, содержащегося в нефтях, приходится на долю смолисто-асфальтовых веществ (около 90 %). Остальные кислородные соединения представлены органическими кислотами, фенолами, кетонами и эфирами.

#### Кислоты

Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, которые содержат в молекуле одну или несколько карбоксильных групп:

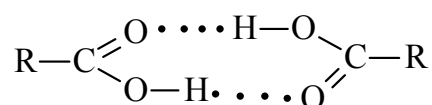


Общая формула карбоновых кислот:  $R-COOH$ . Число карбоксильных групп определяет основность кислот. Кислоты бывают одноосновные (монокарбоновые) и многоосновные (поликарбоновые). В зависимости от природы группы, связанной с карбоксильной группой, кислоты могут быть предельными, непредельными, ароматическими.

Первые три члена ряда жирных кислот – бесцветные подвижные жидкости с резким раздражающим запахом – смешиваются с водой во всех соотношениях, начиная с масляной кислоты – маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде, с приятным запахом.

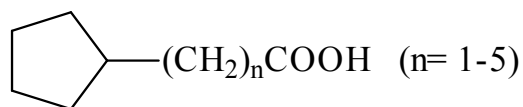
Высшие кислоты, начиная с декановой, – твёрдые соединения, лишённые запаха. Они практически не растворимы в воде, но растворяются в эфире и бензоле.

С повышением молекулярной массы кислот повышается их температура кипения и понижается плотность. Температура кипения кислот изоостроения ниже, чем у неразветвлённых кислот. Вследствие высокой полярности связи  $O-H$  карбоновые кислоты образуют прочные межмолекулярные водородные связи. Поэтому низшие карбоновые кислоты менее летучи, чем этого можно было бы ожидать на основании их молекулярных масс. Во всех агрегатных состояниях (даже отчасти и в газообразном) преобладают димерные молекулы с двумя водородными связями:



Предельные кислоты подразделяют на алифатические (жирные) и циклические.

Все карбоновые кислоты, входящие в нефть и её фракции, называют нефтяными кислотами. Нефтяные кислоты представляют в основном смесь алифатических и нафтеновых кислот. Основную массу нефтяных кислот составляют производные моноциклоалканов с общей формулой  $C_nH_{2n-1}COOH$  ( $n = 5, 6, 9$ ), которые получили название *нафтеновых* кислот. Содержание их в нефтях колеблется от следов до 3 % (наибольшее количество приходится на средние фракции). Большинство нафтеновых кислот являются производными циклопентана и циклогексана с преобладанием первого. Карбоксильная группа, как правило, удалена от цикла на 1–5 атомов углеводорода:



Цикл может иметь метильные заместители. В некоторых нефтях обнаружены би- и трициклические нафтеновые кислоты с числом атомов углерода



## 2. Химический состав нефти

---

$C_{13}$ – $C_{18}$ . Содержание жирных карбоновых кислот ряда  $C_nH_{2n+1}COOH$  в нефтях не превышает сотых долей процента. Обнаружены кислоты с числом атомов углерода от  $C_1$  до  $C_{25}$ . Среди них преобладают кислоты изо-строения, включая изопреноидные, и с чётным числом атомов углерода.

В отдельных случаях в нефтях обнаружены органические кислоты с ароматическим кольцом в молекуле. В тяжёлых фракциях нефтей содержатся кислоты, являющиеся производными гибридных углеводородов.

Все двухосновные кислоты – бесцветные кристаллические вещества. Низшие гомологи хорошо растворяются в воде.

Нафтеновые кислоты обладают всеми свойствами карбоновых кислот.

Нафтеновые кислоты, выделенные из нефти, представляют собой тёмную маслянистую жидкость с неприятным запахом. Они слабо растворимы в воздухе, хорошо растворимы во всех органических растворителях. Нафтеновые кислоты имеют низкую температуру застывания (до минус  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Они обладают свойством сильно понижать поверхностное натяжение воды.

Нефтяные кислоты взаимодействуют с оксидами металлов, а при нагреве – и с самими металлами, образуя соли. Это приводит к коррозии металлической аппаратуры. Нафтеновые кислоты легко образуют соли со свинцом, цинком, медью, труднее – с железом и ещё труднее – с алюминием.

По этой причине все нефтяные кислоты удаляют из нефтепродуктов в процессе их очистки. Для очистки нефти и нефтяных фракций от нефтяных кислот используют способность их при взаимодействии со щелочами, карбонатами или оксидами щелочных металлов образовывать нерастворимые в углеводородах, но растворимые в воде соли.

Технические нафтеновые кислоты (асидол, мылонафт), выделяемые из керосиновых и лёгких масляных дистиллятов, применяют в качестве растворителей смол, каучука. Используют для пропитки шпал и в ряде иных производств.

Соли щелочных металлов нафтеновых кислот обладают высокой поверхностной активностью, поэтому их применяют в качестве деэмульгатора при обезвоживании нефти и для приготовления моющих веществ и пластичных смазок.

Получаемый из щелочных отходов при очистке керосиновых и дизельных топлив 40%-ный водный раствор натриевых солей нафтеновых кислот используется как вещество, значительно стимулирующее рост сельскохозяйственных культур.

Соли нафтеновых кислот (нафтенаты) применяют также в качестве компонентов смазок, работающих под высоким давлением (нафтенат свинца), антикоррозионных покрытий (нафтенаты свинца, алюминия, мар-

ганца, кобальта), присадок к топливам (нафтенаты железа, марганца). Нафтенаты меди предохраняют древесину и ткани от бактериального разложения.

Натриевые соли нафтенowych кислот используют в нефтяной промышленности для изоляции притока пластовых вод. При взаимодействии их с кальциевыми солями, содержащимися в пластовых водах, образуются нерастворимые в воде кальциевые соли нафтенowych кислот. Это приводит к закупорке пор породы и образованию водонепроницаемых экранов, способных предупредить движение воды к забою скважин.

Мылонафт применяют в качестве пеногасителя при изготовлении буровых растворов.

### Фенолы

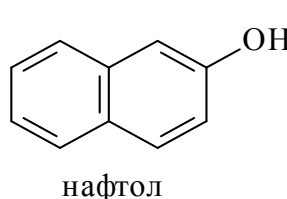
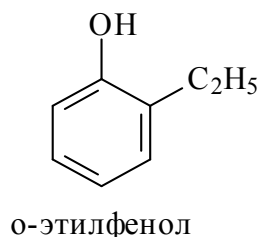
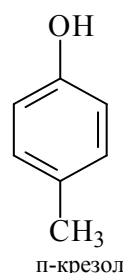
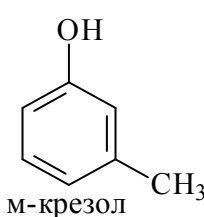
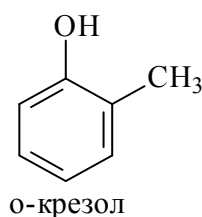
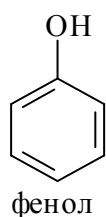
Фенолами называются органические соединения, содержащие гидроксильную группу, непосредственно связанную с ароматическим кольцом.

Простые фенолы представляют собой жидкости или твёрдые вещества с низкой температурой плавления (фенол – 43 °С, крезолы – 11 °С). Сам фенол заметно растворим в воде (9,3 г на 100 г воды) из-за образования водородных связей с ней, большинство других фенолов в воде растворяются плохо.

Фенолы называют или тривиальными названиями, как производные простейших членов этого ряда – фенола ( $C_6H_5OH$ ), крезола ( $CH_3-C_6H_4-OH$ ), или по систематической номенклатуре, добавляя окончание *-ол* к названию ароматического углеводорода.

Содержание фенолов в некоторых нефтях может достигать 0,1–0,2 %. Значительные концентрации их встречаются в конденсатах из залежей с высоким давлением, а также в пластовых водах.

В разных нефтях обнаружены следующие фенолы:



## 2. Химический состав нефти

При обработке нефтей щёлочью содержащиеся в них фенолы образуют с ними соли – *феноляты*, которые выделяются вместе с нафтеновыми кислотами при подкислении щёлочью раствора. Для выделения фенолов смесь кислот и фенолов обрабатывают 5–6%-ным раствором бикарбоната натрия. При этом нафтеновые кислоты переходят в соли и растворяются в водном слое. Из реакционной смеси фенолы извлекают (экстрагируют) эфиром.

Технические фенолы, выделенные из нефти и нефтяных фракций, применяются как гербициды, фунгициды, дезинфицирующие препараты.

### Кетоны и эфиры

*Кетоны* – это соединения, в которых карбоксильная группа  $>C=O$  соединена с двумя одинаковыми или разными алкильными или арильными группами.

Общая формула кетонов:

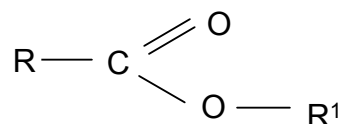


Ацетон и следующие представители гомологического ряда кетонов – подвижные жидкости, высшие кетоны – твёрдые вещества. Температуры их кипения выше таковых для углеводородов со сходной молекулярной массой, поскольку между их молекулами существует диполь-дипольное взаимодействие.

Кетоны с небольшой молекулярной массой растворимы в воде. С увеличением молекулярной массы растворимость этих соединений уменьшается. Все кетоны хорошо растворимы в органических растворителях.

Кетоны присутствуют в нефтях в ничтожных количествах. В газовых конденсатах найдены различные метилкетоны – от ацетона до метилбутилкетона. В нефтях обнаружены циклоалкилкетоны и алкилзамещённые флуореноны.

В нефтях присутствуют в ничтожных концентрациях простые ( $R-O-R^1$ ) и сложные *эфиры*:



Вопрос об их строении и содержании в нефтях недостаточно изучен. Основная масса эфиров сосредоточена во фракциях, перегоняющихся при температуре выше  $370^\circ C$ .

Значительное количество кислорода приходится на смолистые вещества, которые содержат кислород в составе циклов.

## 2.11. Сернистые соединения

В нефтях содержатся как неорганические, так и органические соединения серы: элементарная сера, сероводород, тиолы, сульфиды, ди- и полисульфиды, тиофены. Из них основную долю составляют сульфиды и тиофены.

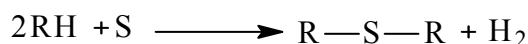
Существуют и смешанные серо- и кислородсодержащие соединения – сульфоны, сульфоксиды.

В настоящее время в нефтях обнаружено более 250 серосодержащих соединений.

*Элементарная сера* находится в нефтях в растворённом состоянии. Количество её может колебаться от 0,0001 до 0,1 % масс. и, как правило, пропорционально содержанию серы в нефти.

Элементарная сера содержится лишь в нефтях, связанных с известняковыми или сульфатно-доломитовыми отложениями. При хранении таких нефтей элементарная сера собирается в отстое на дне нефтехранилищ.

При нагревании нефти (в процессе перегонки) сера частично реагирует с углеводородами:



Сера попадает в дистилляты из исходной нефти, а также образовывается в них за счёт термического распада сераорганических соединений.

*Сероводород* в пластовых условиях может содержаться как в газах, так и в растворённом состоянии в нефтях. Количество растворённого в нефтях сероводорода может достигать до 0,02 % масс. При нагревании нефти в процессе её переработки сероводород образуется за счёт разложения нестабильных сераорганических соединений. Образование сероводорода происходит и при взаимодействии элементарной серы с углеводородами.

*Тиолы* – сернистые аналоги спиртов и фенолов (гидроксильных производных углеводородов). Они содержат тиольную (меркаптановую) группу —SH. Общая формула тиолов: R—SH.

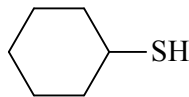
Если R в общей формуле – алкильная или циклоалкильная группа, то тиолы называют *тиоспиртами*, если R – арильная группа, то *тиофенолами*. По систематической номенклатуре названия тиоспиртов образуют от названия соответствующего углеводорода и окончания *-тиол*. Кроме того, часто используют (в том числе и в нефтяной промышленности) добавление к названию алкильной или арильной группы слова- *меркаптан*.

*Тиофенолы* называют также *арентиолами*, или *меркаптоаренами*. Часто перед названием соответствующего фенола добавляют префикс *тио*:

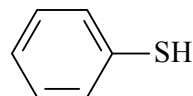
## 2. Химический состав нефти



этантиол  
(этилмеркаптан)



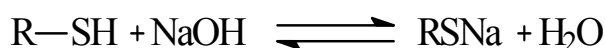
циклогексантиол  
(циклогексилмеркаптан)



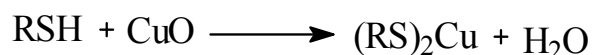
бензолтиол  
(фенилмеркаптан, тиофенол)

Низшие меркаптаны – легко летучие жидкости с сильным неприятным запахом, который можно обнаружить при разбавлении в миллион раз. Поэтому их добавляют к природному газу в качестве одоранта (придаёт запах) для обнаружения его утечки в газопроводах. Меркаптаны плохо растворимы в воде и хорошо – в углеводородах и органических растворителях. Они кипят при более низкой температуре, чем соответствующие им спирты. Это объясняется меньшей ассоциацией их молекул вследствие того, что атом серы менее электроотрицателен, чем кислород, и поэтому менее склонен к образованию водородных связей.

Тиолы обладают слабыми кислотными свойствами, поэтому они легко взаимодействуют со щелочами, образуя соли – *тиоляты (меркаптиды)*:

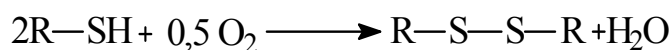


Эта реакция обратима и легко протекает лишь с низшими меркаптанами. При использовании этой реакции в промышленности для удаления меркаптанов из нефтяных фракций полного их выделения не наблюдается, в связи с тем что образующиеся высокомолекулярные меркаптиды легко гидролизуются водой. Чем выше молекулярная масса меркаптанов, тем легче гидролизуются меркаптиды и тем труднее становится выделять их с помощью щёлочи. Меркаптаны легко образуют соли с металлами (особенно тяжёлыми) и их оксидами, вызывая коррозию металла:



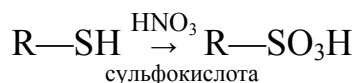
Образующиеся меркаптиды очень плохо растворяются в нефтепродуктах и выпадают в осадок, который забивает фильтрующие элементы двигателей, заправочных и перекачивающих устройств.

Относительно слабые окислители (кислород воздуха) окисляют меркаптаны до дисульфидов:

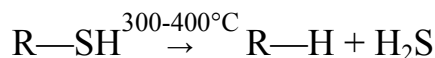


Эта реакция в присутствии катализаторов используется при облагораживании бензинов.

Сильные окислители ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и др.) окисляют меркаптаны до сульфокислот:



При нагревании происходит разрыв связи C—S и меркаптаны превращаются в углеводороды:



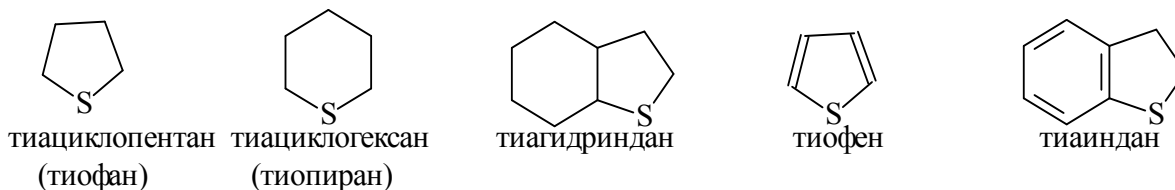
Метилмеркаптан (температура кипения 5 °С) и этилмеркаптан (температура кипения 37 °С) могут содержаться в природном и попутном газе наряду с сероводородом. Меркаптаны встречаются главным образом в бензиновых и керосиновых фракциях.

Содержание меркаптанов в различных нефтях колеблется от 0 до 75 % от всех содержащихся в них сернистых соединений.

Из разных нефтей выделено более 50 меркаптанов с числом углеродных атомов от 1 до 8. Сюда относятся алкил-, циклоалкил- и арилмеркаптаны.

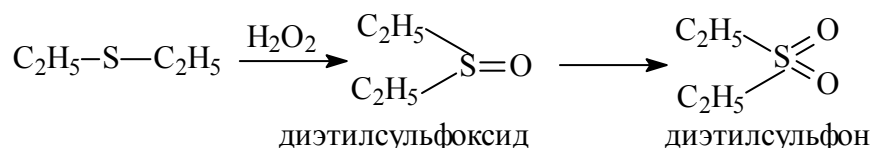
Сульфиды являются сернистыми аналогами простых эфиров. Общая формула сульфидов  $\text{R—S—R}^1$ .

Циклические сульфиды называют, прибавляя приставку *тиа*- к названию циклического соединения-основы. Для них используются также тривиальные и полутривиальные названия.



Сульфиды – неприятно пахнущие жидкости с температурой кипения несколько более высокой, чем у тиолов с той же молекулярной массой; плохо растворимы в воде и хорошо в серной кислоте и органических растворителях.

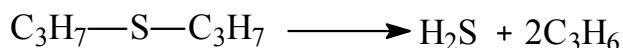
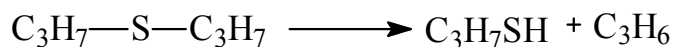
Вследствие наличия двух свободных пар у атома серы сульфиды образуют нерастворимые в углеводородах комплексные соединения с различными электроноакцепторными соединениями: галогенидами металлов ( $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_2$ ), фтористым водородом, фторидом бора ( $\text{BF}_3$ ), сернистым ангидридом и др. На этой способности основаны методы их выделения из нефтяных фракций.



В зависимости от условий сульфиды могут окисляться сильными окислителями до сульфоксидов, а затем до сульфонов.

## 2. Химический состав нефти

При нагревании сульфиды разлагаются с образованием сероводорода, меркаптанов и алкенов:



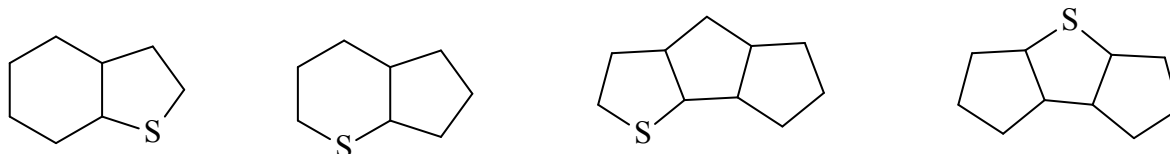
С увеличением молекулярной массы сульфидов термическая стабильность их падает.

Тиофены обладают самой высокой термической стабильностью из всех сернистых соединений. По своим химическим свойствам тиофены напоминают арены.

В нефтях найдено более 40 сульфидов, главным образом это алкилсульфиды, в незначительных количествах обнаружены алкилциклоалкил-, алкилфенил- и дифенилсульфиды, алкилпроизводные тиопирана.

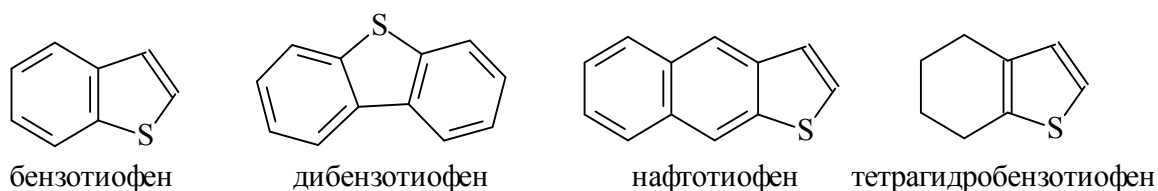
Алкил-, циклоалкил- и арилсульфиды составляют 50–70 %, алкилтофаны – 40–50 % масс. от суммы сернистых соединений лёгких и средних фракций нефтей.

В керосиновых и масляных фракциях содержатся полициклические сульфиды:



В некоторых нефтях присутствуют циклические сульфиды, состоящие из тиациклопентана, конденсированного с бензольным кольцом: тиаиндан, диалкилтиаинданы.

Большую группу соединений, находящихся в нефтях, средней и высококипящих фракциях нефтей и особенно в продуктах их термической переработки, составляют *тиофен* и его производные. В нефтях содержатся алкилзамещённые тиофена. В высококипящих фракциях значительно более распространены арилпроизводные тиофана и тиофена и гибридные соединения.



*Дисульфиды* – соединения общей формулы  $\text{R—S—S—R}^1$ . Называют их аналогично сульфидам, но с тем исключением, что окончание *-сульфид* заменяется окончанием *-дисульфид*, а частица *тио-* – частицей *дитио-*.



Например:

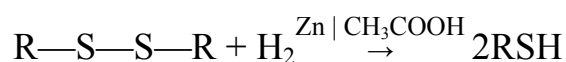


Дисульфиды – тяжёлые жидкости с неприятным запахом, почти нерастворимые в воде и легко растворимые в органических растворителях.

Дисульфиды находятся в нефтях в небольших количествах.

Предполагают, что в пластовых нефтях дисульфиды отсутствуют, они образуются из меркаптанов в результате окисления их кислородом воздуха после добычи нефти.

По своим химическим свойствам дисульфиды подобны сульфидам. При нагревании они разлагаются с образованием меркаптанов, сульфидов и сероводорода. Дисульфиды легко восстанавливаются до меркаптанов, что используется при их определении в присутствии других сераорганических соединений:



С повышением молекулярной массы и температуры кипения нефтяных фракций содержание дисульфидов возрастает, но до определённого предела, так как они являются термически неустойчивыми веществами.

### Сернистые соединения нефтей

В зависимости от природы нефти содержание в ней серы может изменяться от десятых долей до нескольких процентов.

Содержание различных классов сернистых соединений в некоторых нефтях представлено в табл. 1.

Распределение сернистых соединений по фракциям нефти различно. С повышением температуры кипения фракций содержание сернистых соединений увеличивается.

Большая часть (70–90 % масс.) их сосредоточена в тяжёлых нефтяных остатках (мазуте и гудроне) и особенно в асфальто-смолистой части.

Распределение сернистых соединений по нефтяным фракциям зависит от типа нефти (табл. 2).

Содержание сернистых соединений в нефтяных фракциях можно приблизительно определять по эмпирической формуле А. К. Каримова:



## 2. Химический состав нефти

$$r = \frac{aM}{32},$$

где  $r$  – содержание сернистых соединений в данной фракции, % масс.;  $a$  – содержание серы в данной фракции, % масс.;  $M$  – молекулярная масса фракции.

Таблица 1

### Распределение сернистых соединений в высокосернистых нефтях различных месторождений России

Регион	Содержание серы, % масс.	Распределение серы в расчёте на общее её содержание, % масс.		
		Тиолы	Сульфиды	Гомологи тиофена и высокомолекулярные структуры
Башкирская АССР	1,9–4,0	0–10	6–40	50–94
Татарская АССР	0,9–4,0	0–2,6	11–36	61–89
Куйбышевская обл.	2,0–3,7	0,09–7,3	7,4–24	69–92
Оренбургская обл.	2,6–3,2	0,72–2,7	7,3–20	77–92
Пермская обл.	1,0–3,1	0–7,2	7,6–29	63–93
Сибирь	0,9–3,0	0–74	0–28	26–92

Таблица 2

### Распределение серы по фракциям сернистых и высокосернистых нефтей, % масс.

Регион	Фракции			
	Темп. кип. 120 °С	Темп. кип. 120–200 °С	Темп. кип. 200–250 °С	Темп. кип. 250–300 °С
Башкирская АССР	0,02–0,57	0,08–1,74	0,35–2,5	0,67–3,95
Татарская АССР	0,02–0,25	0,05–1,04	0,17–2,29	0,72–3,13
Куйбышевская обл.	0,02–0,27	0,02–0,75	0,02–1,61	0,07–3,18
Оренбургская обл.	0,01–0,18	0,11–0,67	0,38–1,17	1,18–2,4
Пермская обл.	0,02–0,10	0,06–0,59	0,12–1,56	0,25–2,59
Сибирь	0,01–0,05	0,02–0,36	0,16–0,72	0,43–1,58

В табл. 3 для примера приведён групповой состав сернистых соединений двух нефтей с общим содержанием серы в одной около 1 % (Сызранская нефть), в другой – около 5 % (Чусовская нефть).

Существенная часть «остаточной» серы входит в тиофеновые и бензотиофеновые структуры.

Существуют различные предположения о происхождении сернистых соединений, содержащихся в нефтях.

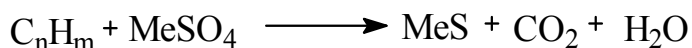
Наиболее вероятно, что сернистые соединения образовались в природных нефтях в результате окислительно-восстановительных процессов, происходящих между сульфатами и углеводородами в течение геологического времени.

Таблица 3

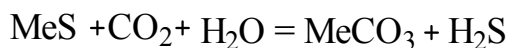
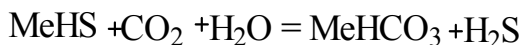
**Групповой состав сернистых соединений некоторых нефтей**

Температура выкипания фракций, °С	Количество серы, % масс. на фракцию	Количество серы в % масс. на общее содержание серы в данной фракции в виде					
		сероводорода	элементарной серы	меркаптанов	сульфидов	дисульфидов	остаточное
Сызранская нефть							
До 200	0,18	5,4	13,6	39,7	1,6	1,1	8,6
200–300	1,02	1,0	10,4	1,0	1,9	8,8	6,9
Чусовская нефть							
До 200	0,40	7,3	4,3	15,4	32,4	0,5	0,0
200–300	2,78	0,0	2,1	2,5	15,1	11,8	68,2

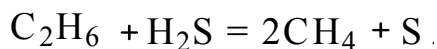
Процесс осернения природных органических веществ, включая нефти, состоит из нескольких стадий. Первой стадией является реакция окисления углеводородов и других органических соединений присутствующими в подземных водах сульфатами металлов, которые при этом восстанавливаются в сульфиды и гидросульфиды:



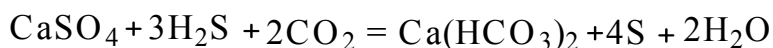
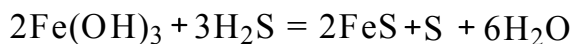
Образующиеся сульфиды и гидросульфиды разлагаются с образованием сероводорода:



Далее предельные углеводороды, взаимодействуя с сероводородом, образуют низшие гомологи и элементарную серу:



Свободная сера может образоваться также за счёт окисления сероводорода оксидами металлов, присутствующими в отложениях, или же растворёнными в водах сульфатами:



Далее идут собственно процессы осернения, т. е. реакции между серой и углеводородом и другими органическими соединениями, входящими в состав нефтей и нефтеобразующих веществ, и образование серосодержащих органических молекул.

Некоторые исследователи полагают, что часть сернистых соединений унаследована от исходного органического вещества, в частности, от протеинов.

Присутствующие в нефтях сернистые соединения затрудняют её переработку главным образом из-за коррозии аппаратуры и отравления катализаторов.

Увеличение содержания сернистых соединений в топливах увеличивает расход топлива, способствует коррозионному износу двигателя. Образующиеся при сгорании топлив оксиды серы загрязняют атмосферу, нанося большой вред окружающей среде. Поэтому в настоящее время широко используют процессы очистки нефтепродуктов от сернистых соединений.

В то же время сернистые соединения являются ценным сырьём для органического синтеза, поэтому начинают развиваться процессы выделения их из нефтяных фракций.

Меркаптаны используют для регулирования скорости полимеризации каучуков и как антиоксидантные добавки к полимерам и топливам.

Сульфиды применяют для синтеза красителей и биологически активных веществ. Продукты окисления сульфидов – сульфоксиды, сульфоны и сульфокислоты – находят применение как растворители и экстрагенты металлов (таких как золото, платина, серебро и др.). Сульфиды и сульфоксиды являются хорошими ингибиторами коррозии металлов, применяются как флотореагенты, поверхностно-активные вещества, пластификаторы, а также инсектициды, гербициды и фунгициды.

Тиофены применяются для синтеза присадок к маслам и топливам, синтеза стимуляторов роста растений и полимерных материалов.

## **2.12. Азотистые соединения**

Содержание азота в составе нефтей не превышает 0,3 %, а содержание азотистых соединений максимально достигает 10 % в высокосмолистых нефтях.

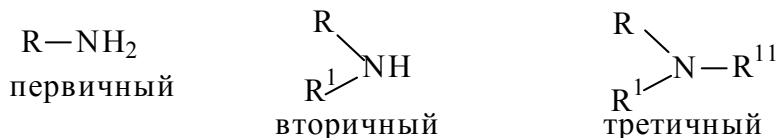
Содержание азота в нефтях зависит, главным образом, от географического расположения месторождений и, в меньшей степени, от геологической формации, из которой получена нефть. Нефти с наибольшим содержанием азотистых соединений добываются из третичных отложений.

В лёгких фракциях нефти азотистые соединения отсутствуют или обнаруживаются в ничтожных количествах. С увеличением температуры кипения фракций содержание азотистых соединений в них возрастает, и, как правило, больше половины азотистых соединений сосредоточено в смолисто-асфальтовой части.

В нефтях обнаружены азотистые соединения, относящиеся к классу аминов и амидов кислот.

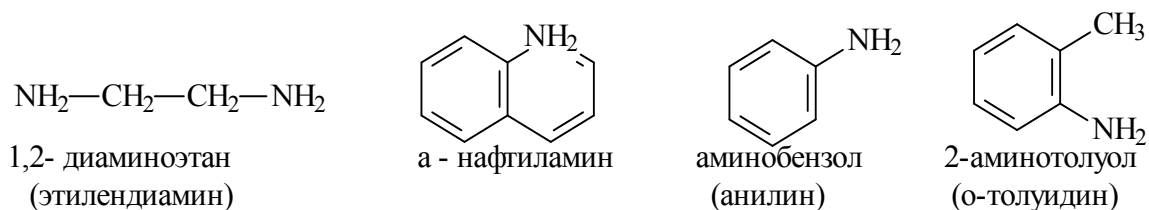
### Амины

Амины – производные аммиака, у которого один, два или все три атома водорода замещены органическими группами. В соответствии с этим их подразделяют на первичные, вторичные и третичные:

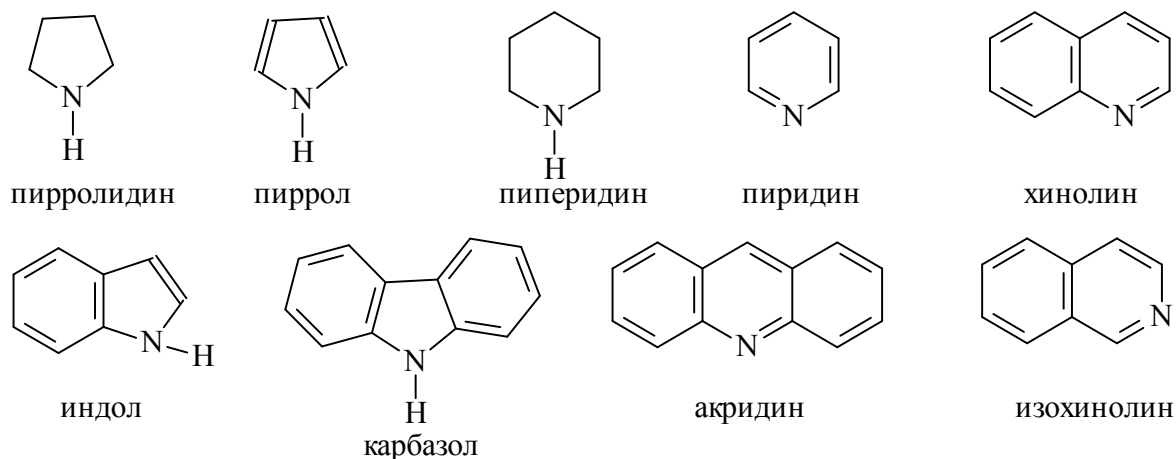


В зависимости от органической группы, связанной с атомом азота, амины делят на алкил-, арил- и гетероциклические.

Ариламины, а также амины с двумя, тремя и большим числом аминогрупп рассматриваются как аминопроизводные углеводородов. Многие ариламины имеют тривиальные названия:



Гетероциклические амины обычно имеют тривиальные названия:



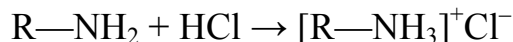
Первичные и вторичные амины – полярные соединения, они могут образовывать водородные связи с водой, поэтому низкомолекулярные амины хорошо растворяются в воде.

Низшие алкиламины – газы, высшие – жидкости или твёрдые вещества, которые легко окисляются на воздухе и темнеют. Они обладают неприятным запахом, ядовиты.

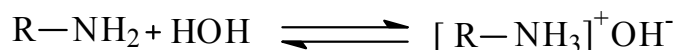
## 2. Химический состав нефти

Вследствие того, что азот аминогруппы содержит неподеленную пару электронов, амины проявляют основные свойства.

Амины реагируют с кислотами, присоединяя протон по свободной паре электронов атома азота, образуя соли, аналогичные солям аммония:

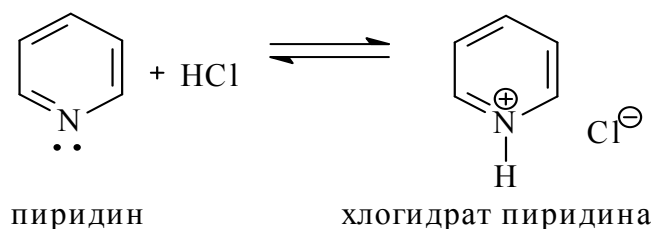


Присоединение протона происходит и в водных растворах аминов:

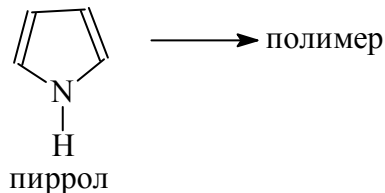


Ариламины обладают основными свойствами, значительно более слабыми, чем алкиламины.

Пиридин и родственные соединения являются основаниями средней силы и также взаимодействуют с протоном:

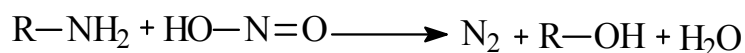


С другой стороны, производные пиррола разлагаются в кислой среде:



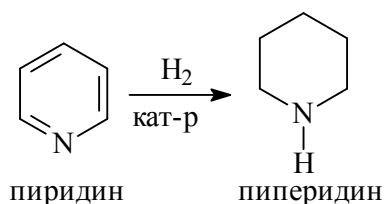
Как было уже отмечено, при взаимодействии с кислотами амины превращаются в соответствующие соли аммония. Из этих солей можно опять получить исходный амин, если обработать их сильной щёлочью, например, едким натром. Эти реакции применяют для выделения аминов, обладающих основными свойствами, из нефти и нефтепродуктов, поскольку амины в отличие от других соединений нефти растворяются в разбавленной кислоте и могут быть регенерированы при подщелачивании.

С первичными и вторичными аминами реагирует азотистая кислота. С третичными алкиламинами на холоде она не взаимодействует:



С первичными алкиламинами азотистая кислота реагирует с выделением азота и образованием спиртов, алкенов и других веществ.

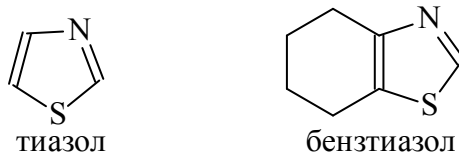
По химическим свойствам гетероциклические соединения близки к аренам. Так, гидрирование пиридина приводит к образованию пиперидина:



В нефти и нефтепродуктах различают амины основного и нейтрального характера. К соединениям основного характера относятся те, которые удаётся извлечь раствором кислоты. Количество азотистых оснований может достигать 50 % от суммы всех соединений азота. С увеличением температуры выкипания фракций доля азотистых оснований в них уменьшается. Большая часть азотистых оснований сосредоточена в керосиновых, дизельных и газойлевых фракциях. Амины основного характера представлены преимущественно третичными аминами: производными пиридина, хинолина, изохинолина, в меньшей степени акридина.

Присутствуют также ариламины: пиридины, толуидины, ксилидины.

Алкиламины в нефтях не обнаружены. В некоторых нефтях присутствуют соединения, содержащие в молекуле два атома азота типа индол- и карбазолхинолинов. Встречаются также соединения, в молекуле которых одновременно присутствуют атомы азота и серы:



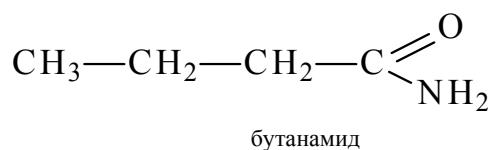
К аминам нейтрального характера, находящимся в нефтях, относятся алкилпроизводные пиррола, индола и карбазола. В высших фракциях нефти присутствуют порфирины, молекула которых состоит из четырёх пиррольных колец. Они находятся в нефтях как в свободном состоянии, так и в виде комплексных соединений с металлами, главным образом с ванадием и никелем.

Большое содержание порфиринов характерно для сернистых нефтей. Содержание порфиринов в некоторых нефтях достигает 0,1 %, но обычно оно значительно меньше.

### Амиды кислот

Амиды – соединения, в которых гидроксильная группа карбоновых кислот замещена на аминогруппу.

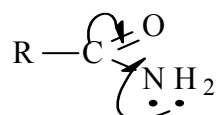
Названия амидов производят от систематического названия соответственно кислоты, заменяя окончание *-овая* на *-амид*.



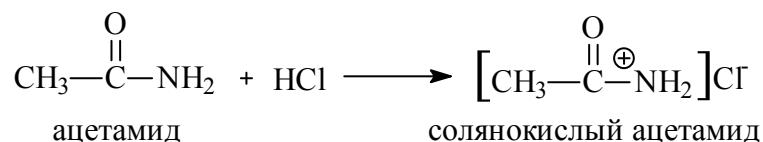
## 2. Химический состав нефти

Все амиды кислот – бесцветные кристаллические вещества (за исключением жидкого амида муравьиной кислоты – формамида). Низшие гомологи растворимы в воде. Из-за межмолекулярных водородных связей они ассоциированы и поэтому имеют относительно высокие температуры плавления и кипения.

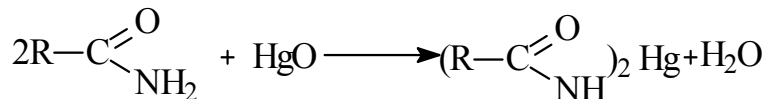
*Химические свойства.* В отличие от аминов у амидов основные свойства выражены очень слабо. Это объясняется тем, что карбонильная группа оттягивает свободную пару от атома азота – мезомерный эффект, в результате которого происходит понижение на нём электронной плотности:



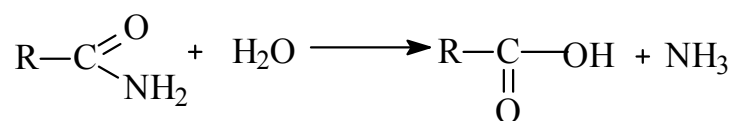
Поэтому амиды взаимодействуют лишь с очень сильными кислотами, образуя неустойчивые соли:



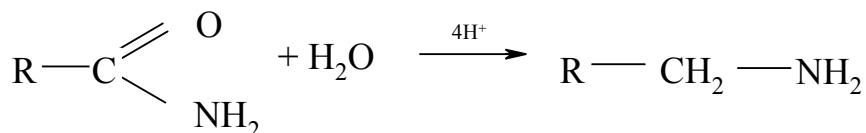
В то же время амиды являются слабыми кислотами:



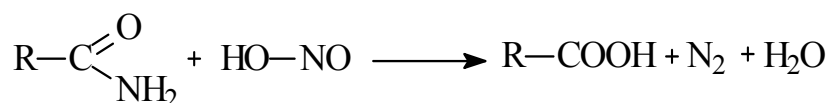
Амиды медленно гидролизуются водой. Быстрее реакция протекает в присутствии кислот или оснований:



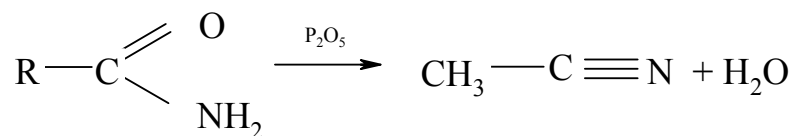
Амиды, восстанавливаясь, превращаются в амины:



При обработке амидов азотистой кислотой происходит выделение азота и образование карбоновой кислоты:



При дегидратации (отнятии воды) амиды переходят в нитрилы:



Ацетонитрил приобрёл большое значение как ценный растворитель и как мономер в синтезе полимеров.

*Амиды кислот в нефти.* Амиды кислот относят к нейтральным азотистым соединениям нефти. Они составляют главную часть этой группы соединений. Содержание и структура амидов, присутствующих в нефти, изучены пока недостаточно. Установлено, что основная масса их является третичными амидами.

### **Происхождение азотистых соединений нефти. Влияние на свойства нефтепродуктов и применение**

Считается, что основные азотистые соединения унаследованы от животного и растительного вещества, составляющего исходный материал нефти.

Вероятными источниками пирролов и индолов, а возможно, и пиридиновых производных являются протеины и пигменты (хлорофилл и др.).

Механизм превращения исходного вещества в азотистые соединения ещё не известен. Полагают, что анаэробное брожение протеинов приводит к образованию амидов и других производных аминокислот и соединений, содержащих пиррольные кольца. При доступе воздуха дальнейшее изменение молекулы протекает до аммиака.

Присутствие порфиринов, которые имеют такое же строение, как и гемин (красящее вещество крови) и хлорофилл, принято считать доказательством органического происхождения нефти. Порфириновые комплексы нефти оптически активны, способны ускорять окислительно-восстановительные реакции, поэтому предполагают, что они принимают активное участие в процессах генезиса нефти.

Азотистые соединения склонны к образованию продуктов осмоления и уплотнения, что ухудшает эксплуатационные свойства реактивных и дизельных топлив. Они оказывают отрицательное влияние на катализаторы в процессах нефтепереработки.

В настоящее время лишь незначительная часть азотистых соединений, выделенных из нефти, находит применение в качестве ингибиторов коррозии для защиты бурового и нефтепромыслового оборудования, антикоррозионных присадок к смазочным маслам и крекинг-топливам, а также как составная часть инсектицидов.

Эти исключительно важные соединения нефти ещё не используются как химическое сырьё. Это объясняется тем, что пока нет удовлетвори-



тельных методов разделения азотистых соединений нефти на фракции с близким составом и свойствами.

О перспективе использования этих соединений можно получить представление из областей применения некоторых синтетически полученных азоторганических соединений, аналогичных тем, которые присутствуют в нефтях или могут быть получены на их основе.

Высшие амины ( $C_{12}-C_{20}$ ) – ингибиторы металлов. Четвертичные соли таких аминов используют в качестве катионоактивных ПАВ, применяемых в том числе и в нефтедобыче. Высшие жирные амины находят применение в лакокрасочной и резиновой промышленности.

Этилендиамин ( $H_2NCH_2CH_2NH_2$ ) используется в производстве ПАВ.

Гексаметилендиамин ( $H_2N(CH_2)_6NH_2$ ) применяется для синтеза синтетических волокон и удаления гипсово-углеводородных отложений в нефтяных скважинах.

Анилины применяются в производстве красителей, лекарственных препаратов, пенопластов, искусственных смол.

Пиридин используется в качестве растворителей, в производстве синтетических каучуков и пластических масс.

Хинолины, акридины, пиррол, карбазол используют в синтезе лекарственных препаратов, красителей, пластмасс.

### 2.13. Смолисто-асфальтовые вещества

Смолисто-асфальтовые вещества – сложная смесь наиболее высокомолекулярных компонентов нефти, содержание которых достигает 10–50 % масс. В высококонцентрированном виде смолисто-асфальтовые вещества находятся в природе в виде природных битумов. Смолисто-асфальтовые вещества представляют собой гетероорганические соединения гибридной структуры, включающие в состав молекул азот, серу, кислород и некоторые металлы (Fe, Mg, V, Ni и др.). На долю углеводородной части смолисто-асфальтовых веществ приходится 80–95 % всей молекулы. Наиболее богаты смолисто-асфальтовыми веществами молодые нефти ароматического основания. Нефти более старые, алканового основания, содержат смолисто-асфальтовых веществ значительно меньше. Смолисто-асфальтовые вещества нефти принято разделять на группы в соответствии с растворимостью их в различных растворителях. Смолисто-асфальтовые вещества объединяют две большие группы высокомолекулярных соединений нефти – смолы и асфальтены, в химическом составе, строении и свойствах которых имеется много общего. Соотношение между смолами и асфальтенами в нефтях и тяжёлых остатках, где в основном они концентрируются, составляет от 9:1 до 7:1.

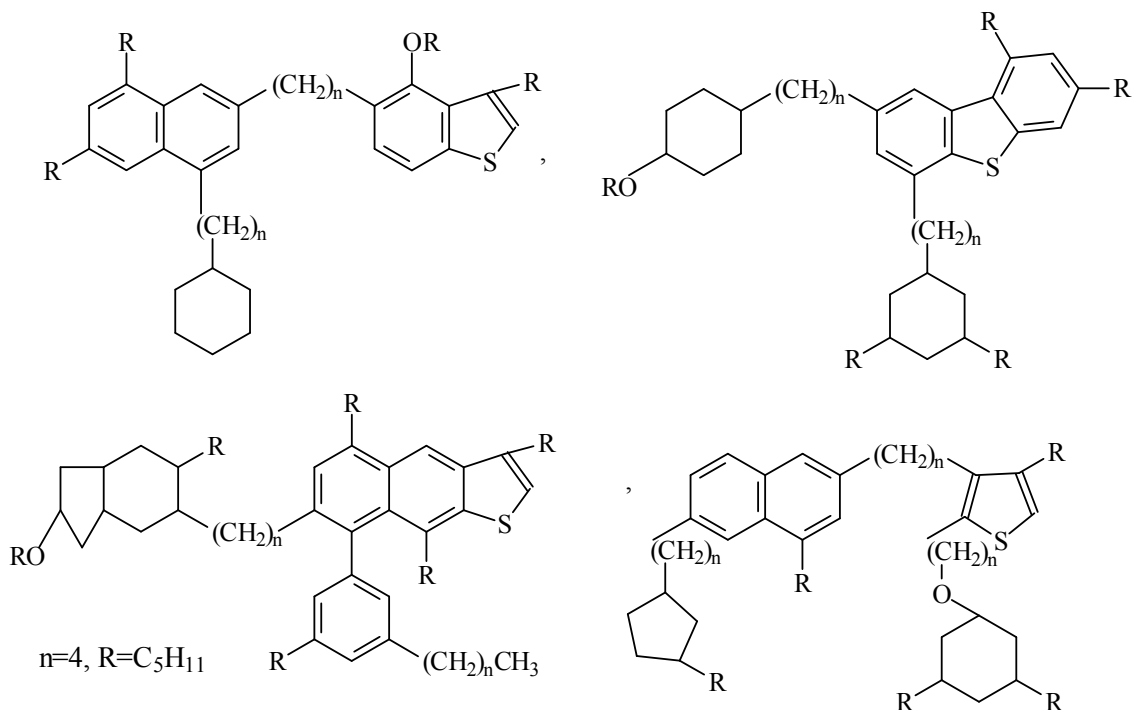
## Смолы

Состав и свойства нефтяных смол зависят от химической природы нефти. Несмотря на различную природу нефтей различных месторождений, содержание углерода и водорода в смолах колеблется в сравнительно узких пределах (в % масс.): С – от 79 до 87, Н – 9–11. В смолах нефтей различных месторождений неодинаковое количество гетероатомов. Так, содержание кислорода колеблется от 1 до 7 % масс., серы – от десятых долей процента до 7–10 % масс. В некоторых смолах содержится азот (до 2 % масс.).

Смолы составляют от 70 до 90 % масс. всех гетероорганических соединений нефти. Они богаче водородом, чем асфальтены, на 1–2 % масс. Большую часть смол составляют нейтральные вещества. Кислотные продукты представлены главным образом асфальтеновыми кислотами.

Нефти алканового основания (парафинистые нефти) характеризуются высоким содержанием смол (46 % масс.) нейтрального характера.

Основными структурными элементами молекулы нефтяных смол являются конденсированные циклические системы, в состав которых входят ароматические, циклоалкановые и гетероциклические кольца, соединённые между собой короткими алифатическими мостиками и имеющие по несколько алифатических, реже циклических, заместителей в цикле. По мнению С. Р. Сергиенко, строение молекул смол можно представить одной из следующих формул:



Смолы представляют собой очень вязкие малоподвижные жидкости, а иногда и твёрдые аморфные вещества от тёмно-коричневого до бурого цвета. Плотность их близка к 1,1 г/мл, молекулярная масса – от 600 до 1 000.

Смолистые вещества термически и химически нестабильны, легко окисляются и конденсируются, превращаясь при этом в асфальтены.

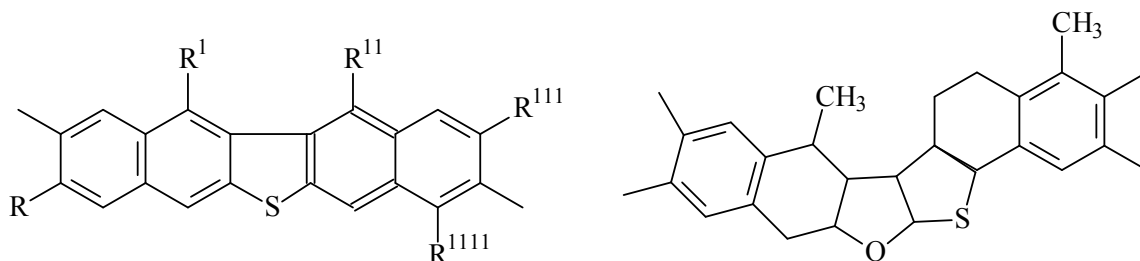
Смолы легко сульфидуются, переходя в раствор серной кислоты. На этом основан сернокислотный способ очистки топлив и масел. Смолистые вещества образуют комплексы с хлоридами металлов, фосфорной кислотой.

### Асфальтены

Асфальтены являются более высокомолекулярными соединениями, чем смолы. Они отличаются от смол не только несколько меньшим содержанием водорода, но и более высоким содержанием гетероатомов. Предполагают, что асфальтены являются продуктами конденсации смол.

На основании многочисленных исследований химического строения молекул асфальтенов считают, что последние представляют собой полициклическую, ароматическую, сильно конденсированную систему с короткими алифатическими заместителями у ароматических ядер. В молекулах асфальтенов присутствуют также пяти- и шестичленные гетероциклы. В зависимости от природы нефти количественное соотношение ароматических, нафтеновых и гетероциклических структурных элементов может меняться в широких пределах.

Предложены следующие типы полициклических структур – звенья молекул смол и асфальтенов:



Кислород в асфальтенах входит не только в состав гетероциклов, но и в различные функциональные группы: гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и сложноэфирные.

Сера входит также в состав сульфидных мостиков между фрагментами молекул асфальтена. Обнаружены циклические соединения, содержащие сульфоксидную группу.

Атомы азота находятся в составе пиридиновых и пиррольных колец, причём последние чаще всего встречаются в виде порфириновых комплексов ванадия и никеля.

Асфальтены представляют собой твёрдые аморфные вещества, плотность их выше 1,14, молекулярная масса от 2 000 до 4 000.

Асфальтены, выделенные из сырых нефтей, хорошо растворяются в сероуглероде, хлороформе, бензоле, циклогексане и других органических

растворителях, но не растворяются в низших алкановых углеводородах. На этом свойстве основано выделение асфальтенов из нефти и нефтепродуктов.

При нагревании асфальтены размягчаются, но не плавятся; при температуре выше 300 °С они переходят в кокс и газ.

Полярные центры, возникающие в молекуле за счёт гетероатомов и сопряжённых систем-электронов ароматических фрагментов, обуславливают склонность асфальтенов к ассоциации даже в разбавленных растворах. Эту способность асфальтены сохраняют и в нефтях. При достаточно большой концентрации асфальтенов они образуют коллоидную систему, которая определяет вязкость нефти.

Асфальтены химически активны. Они легко вступают в реакции окисления, сульфирования, галогенирования, нитрования, несколько труднее гидрируются. Асфальтены склонны к комплексообразованию с хлоридами металлов и ортофосфорной кислотой.

Из асфальтенов нефтяных остатков (продуктов термической переработки нефти) выделяют две подгруппы соединений в зависимости от растворимости – *карбены* и *карбоиды*. Карбены нерастворимы ни в каких углеводородах и частично растворимы только в пиридине и сероуглероде; карбоиды не растворяются практически ни в чём.

Эти вещества отсутствуют в сырой нефти, они образуются в качестве вторичных продуктов высокотемпературной переработки нефти в присутствии кислорода или воздуха.

Следует сказать, что в природе самостоятельно существуют твёрдые смолообразные чёрные вещества – *асфальты*. Их залегание обычно связано с нефтяными залежами. Предполагают, что они образованы при испарении и одновременном окислении нефти в местах её выхода на земную поверхность. В своём составе они содержат высокомолекулярные углеводороды, смолы и асфальтены.

Смолисто-асфальтовые вещества, найденные в нефти, имеют разное происхождение. Часть их составляют вещества, имеющие, по всей вероятности, реликтовый характер. Другая часть – продукты окисления и осернения высокомолекулярных углеводородов или абиогенного преобразования некоторых малоустойчивых гетероатомных соединений и углеводородов, преимущественно высокоциклической природы.

Присутствие смолисто-асфальтовых веществ в топливах и смазочных маслах нежелательно. Они ухудшают цвет, увеличивают нагарообразование, понижают смазочную способность масел. Смолисто-асфальтовые вещества отравляют катализаторы, вызывают закоксовывание аппаратуры при переработке нефти. В то же время смолисто-асфальтовые вещества входят в состав природных асфальтов и остатков вакуумной перегонки

нефти и *битумов*, придают им ряд ценных технических свойств, позволяющих широко применять их в народном хозяйстве.

В настоящее время битумы расходуются ежегодно десятками миллионов тонн. Большею частью они используются в составе дорожных покрытий как связующий, герметизирующий и гидроизоляционный материал для создания кровли, гидроизоляции фундаментов зданий и гидротехнических сооружений. Они служат для электроизоляции кабелей, аккумуляторов, входят в состав некоторых резин, лаков.

Очень важной областью их применения являются поверхностные покрытия подземных трубопроводов для защиты их от коррозии. Эффективность этого метода защиты определяется не только высокими гидроизоляционными свойствами битумных покрытий, но также и их хорошим электроизолирующим действием, сильно уменьшающим вредное воздействие блуждающих токов. В особенности ответственной является защита от коррозии магистральных нефтепроводов и газопроводов.

Битум может входить в состав промывочной жидкости, используемой при бурении. Качество битумов зависит от содержания в них различных смолисто-асфальтовых веществ. Так, асфальтены придают битумам твёрдость, повышают их температуру размягчения, а нейтральные смолы обеспечивают эластичность и повышают прочность.

## 2.14. Минеральные компоненты

К минеральным компонентам нефти относят содержащиеся в нефти соли и комплексные органические соединения металлов. Общее содержание их в нефти не превышает 0,03 % масс. Часть металлов попадает в нефть при её добыче и транспортировке. В нефтях обнаружены щелочные и щелочно-земельные металлы (Na, K, Ba, Sr, Mg), металлы переменной валентности (*d*-элементы: V, Zn, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pb, Ga, Ag, Ti; *p*-элементы: Cl, Br, I, Si, Al, B, P ) и др.

Определение состава и концентрации этих элементов проводят главным образом спектральным анализом золы, полученной при сжигании нефти.

В заметно больших количествах по сравнению с другими элементами в нефти содержится ванадий и никель, которые связаны в металлопорфириновые комплексы.

В высокосернистых нефтях содержание ванадия достигает  $2 \cdot 10^{-2}$  %, никеля –  $1 \cdot 10^{-2}$  %, содержание других металлов значительно меньше.

Изучение микроэлементов нефти представляет большой интерес в связи с проблемой происхождения нефти. Наличие в нефти многих элементов, характерных для растений и животных, является доказательством их родства.

Присутствующие в нефтях металлы затрудняют её переработку. Многие металлы, в первую очередь ванадий и никель, снижают активность катализаторов, ускоряют процесс отложения кокса в печах. При сгорании котельных топлив образуется оксид ванадия (V), который способствует коррозии.

Присутствующие в нефтяных коксах микроэлементы нефти загрязняют продукцию электротермических производств (алюминий, железо и др.). металлоорганические комплексы зачастую обладают поверхностно-активными свойствами и адсорбируются на границе раздела нефти и воды, способствуя образованию эмульсий.

Металлоорганические соединения V, Ni, Cu, Zn и других металлов, содержащихся в нефтях, в основном сосредоточены в гудроне, хотя некоторая часть (до 0,01%) их летуча и при перегонке переходит в масляные дистилляты.

Основная часть металлов связана со смолами и асфальтенами. Значительная часть металлов находится в нефтях в виде металлопорфириновых комплексов. Содержание металлоорганических соединений в нефтях с высоким содержанием гетероорганических соединений, смол и асфальтенов значительно – на два-три порядка – выше, чем в малосернистых нефтях с низким содержанием асфальто-смолистых веществ.



---

### 3. ЗАДАЧИ

При решении задач следует обратить внимание на основные способы получения, химические свойства, условия реакций и связь данного класса соединений с другими классами.

Уравнения реакций необходимо записывать с указанием условий (температуры, давления, катализатора, растворителя). Органические соединения записываются в виде структурных формул, причем можно не указывать все связи C—H. Функциональные группы пишут в правой части формул.

Ниже представлены задачи четырех типов:

- изомерия и номенклатура органических соединений;
- синтез органических соединений;
- сравнение химических свойств ряда соединений;
- определение строения вещества по данным описания его свойств.

#### 3.1. Изомерия и номенклатура органических соединений

##### Номенклатура IUPAC. Правила наименования алканов

1. Название алкана оканчивается на *-ан*.
2. В качестве основы выбирается наиболее длинная неразветвленная цепь атомов углерода. Соединенные с ней алкильные группы рассматриваются как заместители. Название основной цепи определяет наименование всей молекулы. Если соединение содержит две или более цепей одинаковой длины, то в качестве основной выбирают ту, к которой присоединено большее число заместителей.
3. Атомы углерода основной цепи нумеруются последовательно с того ее конца, который дает имеющемуся заместителю наименьший номер. Если присутствуют несколько алкильных заместителей, то направление выбирают таким образом, чтобы сумма номеров заместителей была наименьшей.
4. Названия алкильных заместителей (боковых цепей) добавляют как приставку к названию основной цепи. Положение боковой цепи отмечают номером атома углерода основной цепи, к которому она присоединена. Если два заместителя находятся при одном и том же атоме углерода, номер

5. Для боковых цепей до C<sub>5</sub> включительно используются тривиальные названия. Более сложные боковые цепи называют так, как если бы они были алканами, но на конце пишут *-ил*, а не *-ан*. Атом углерода заместителя, связанный с основной цепью, нумеруется цифрой 1 и становится первым углеродным атомом цепи. Полное название боковой цепи заключают в скобки.

1 2 3 4 5 6 7 8 9  
CH<sub>3</sub>—CH—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

(1) CH—CH<sub>3</sub>  
(2) CH—CH<sub>3</sub>  
(3) CH<sub>3</sub>

6. Заместители перечисляются в алфавитном порядке.

Образуются путем добавления приставки *цикло-* к названиям соответствующих линейных углеводов.

C1CCCCC1

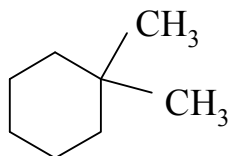
циклогексан

75



### 3. Задачи

---

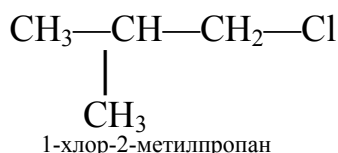


1,1-диметилциклогексан

### Номенклатура производных алканов

Для того, чтобы составить название производного, сначала называют алкан, а затем присоединяют название функциональной группы и называют номер атома углерода, к которому присоединен заместитель.

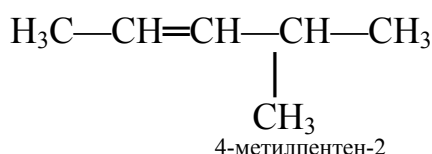
*Пример:*



### Номенклатура алкенов

В качестве основы для названия алкенов выбирают самую длинную углеродную цепь, содержащую двойную углерод-углеродную связь. Атомы этой цепи нумеруют в таком порядке, чтобы атом углерода, связанный двойной связью, получил наименьший порядковый номер. Цепь получает название от названия соответствующего алкана с изменением окончания *-ан* на *-ен* (или *-диен*, *-триен* и т. д.).

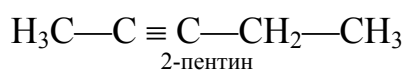
*Пример:*



### Номенклатура алкинов

Правила построения названий алкинов в системе IUPAC такие же, как и для алкенов, с той разницей, что вместо окончания *-ен* прибавляют окончание *-ин*.

*Пример:*



## Номенклатура аренов

*Монозамещенные бензолы.* Заместитель в этом случае обозначается «приставкой» перед словом «бензол». Так, бензол, в котором один из атомов водорода заменен на этильную группу, называется этилбензолом. Хлорбензол – бензол, в котором один из водородов заменен на хлор. В эти названия не входят цифры, так как все шесть атомов углерода молекулы бензола эквивалентны.

Если необходимо обозначить бензольное кольцо в сложной молекуле, его рассматривают как заместитель ( $C_6H_5-$ ) на углеродном скелете и обозначают приставкой *фенил-*.

*Дизамещенные бензолы.* Очевидно, что могут существовать три различных дизамещенных бензола. Они называются *орто-*, *мета-* и *пара-*замещенными или, соответственно, 1,2-, 1,3- и 1,4-замещенными бензолами.

*Полизамещенные производные бензола.* Если в бензоле имеются три и более заместителей, то их положение в кольце следует обозначать только с помощью цифр таким образом, чтобы сумма номеров углеродных атомов кольца, имеющих заместители, была наименьшей из возможных.

## Составление структурных формул изомеров

Структурные изомеры различаются последовательностью связей атомов в молекуле. Существует три вида структурной изомерии: изомерия углеродного скелета; изомерия положения кратных связей; изомерия положения функциональных групп.

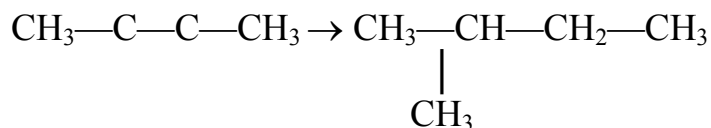
Для вывода структурных изомеров, различающихся последовательностью связей углеродных атомов в молекуле, следует:

- составить структурную формулу углеродного скелета углеводорода нормального строения с заданным числом углеродных атомов;
- укоротить цепь на один атом углерода и произвести все возможные перестановки одного или нескольких радикалов.

*Пример.* Составить структурные формулы всех изомерных углеводородов состава  $C_5H_{12}$ .

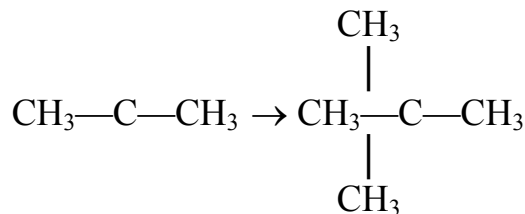
*Решение:*

- составляем формулу углеродного скелета с нормальной цепью из 5 атомов углерода:  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ .
- укорачиваем цепь на один атом углерода и осуществляем все возможные перестановки группы ( $CH_3-$ ), избегая получения идентичных соединений:



### 3. Задачи

• укорачиваем углеродную цепь еще на один атом углерода и делаем все возможные перестановки уже двух групп ( $\text{CH}_3$ ):



4. Дальнейшее укорочение углеродной цепи невозможно, следовательно, все изомеры написаны.

## 3.2. Планирование синтеза органических соединений

Понятие «органический синтез» вовсе не означает превращение исходного вещества в продукт путем одноступенчатой реакции. Напротив, эти одноступенчатые взаимопревращения служат как бы строительными блоками органического синтеза.

Схема планирования синтеза состоит из следующих этапов:

1. Изображается условие задачи в виде схемы со структурными формулами исходного и конечного продуктов реакции:

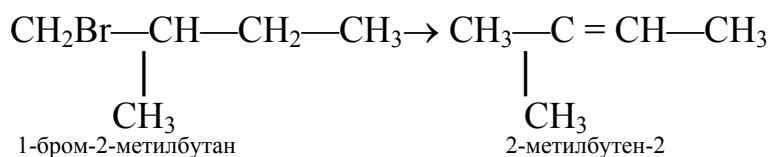
Формула исходного соединения  $\rightarrow$  Формула конечного продукта

Сравниваем исходное соединение и конечный продукт с точки зрения принадлежности к классу, длины углеродной цепи, кратности и порядка связей, порядка углеродных атомов и определяем, какие операции следует выполнить для проведения превращения: укорочение или удлинение углеродной цепи, изменение порядка и кратности связей атомов углерода, введение новых функциональных групп и т. д.

Анализируем все способы образования функциональных групп, которые необходимо ввести в молекулу исходного соединения для получения конечного продукта.

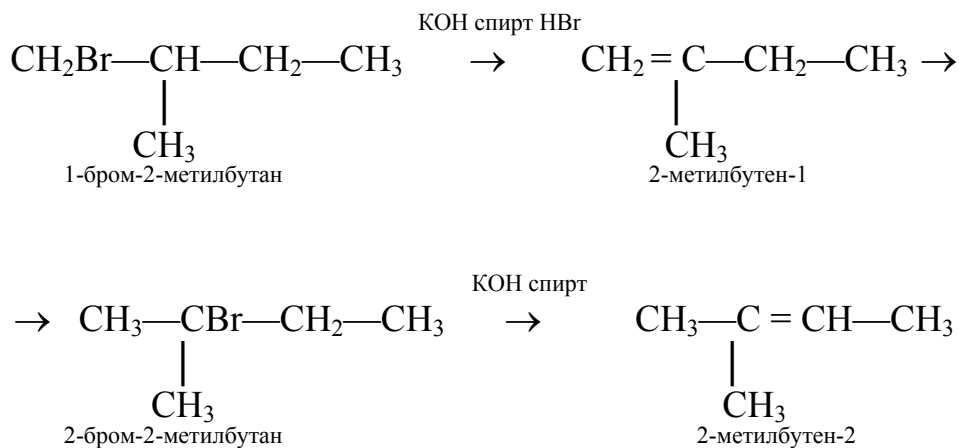
*Пример.* Получить 2-метилбутен-2 из 1-бром-2-метилбутана.

*Решение.* Согласно условию задачи



Исходное соединение относится к классу галогенпроизводных, а конечный продукт – к классу алкенов, число атомов углерода в цепи и структура углеродного скелета одинаковы.

Общая схема превращений имеет следующий вид:



В действительности же большинство химиков считают, что наиболее легкий способ планирования – планирование от продукта реакции к исходному веществу (ретросинтетический анализ). Вы можете убедиться в этом, заново пересмотрев решение примера от продукта к исходному соединению.

### 3.3. Сравнение химических свойств органических соединений

К данному типу относятся задачи на разделение смеси соединений либо разных классов, либо одного класса органических соединений, но обладающих специфическими свойствами, характерными для определенного представителя класса.

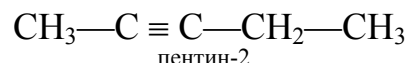
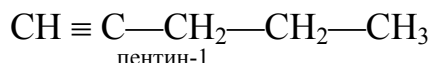
Алгоритм решения таких задач:

1. Определяем принадлежность каждого вещества в смеси к классу органических соединений.
2. При принадлежности веществ к разным классам органических соединений разделение основано на реакциях, наиболее характерных для данных классов органических соединений.
3. При принадлежности к одному классу разделение или распознавание основано на специфических реакциях, характерных для определенного представителя класса.

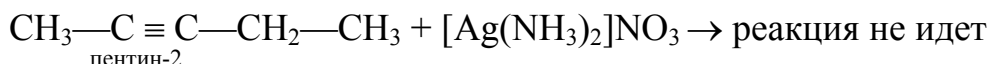
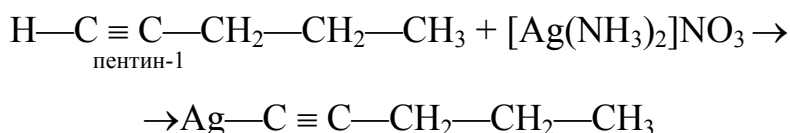
### 3. Задачи

*Пример.* Как разделить смесь пентина-1 и пентина-2?

*Решение.* Пентин-1 и пентин-2 относятся к одному классу углеводов, но отличаются друг от друга положением тройной связи.



Анализируя свойства алкинов, устанавливаем, что реакции замещения характерны только для алкинов с концевой тройной связью. В приведенном примере это пентин-1, а пентин-2 в реакции замещения не вступает. Отсюда возможность их разделения: соли тяжелых металлов с алкинами, содержащими концевую тройную связь, – ковалентно построенные соединения, не растворимые в воде. Они осаждаются из водного раствора:



Смесь алкинов обрабатывают аммиачным раствором гидроксида серебра, пентин-1 выпадает в осадок, а пентин-2 можно собирать.

### 3.4. Определение структуры органических соединений

Решение типовых задач:

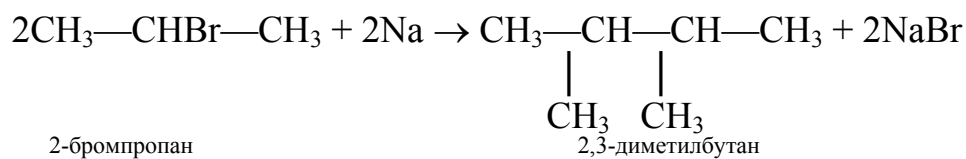
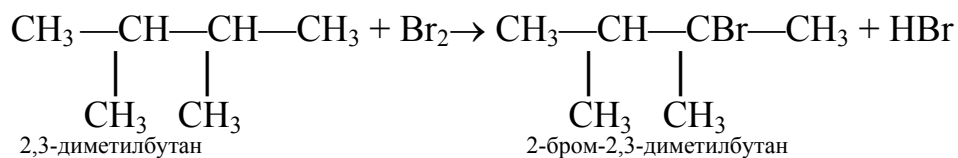
1. На основании ряда химических свойств продуктов реакции составляют схему всех перечисленных в условиях задачи реакций.

2. На основании предполагаемых структур продуктов реакции составляют структурную формулу конкретного исходного соединения, относящегося к определенному классу.

*Пример.* При монобромировании углеводорода  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  получено третичное бромпроизводное состава  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ , причем данный углеводород может быть получен по реакции Вюрца без побочных продуктов. Установите строение углеводорода.

*Решение.* Общая формула вещества соответствует классу предельных углеводородов (алканов). Образование третичного монобромпроизводного при бромировании указывает на наличие третичного углеродного атома в молекуле вещества. Отсутствие побочных продуктов при его получе-

нии по реакции Вюрца свидетельствует о симметричной структуре (возможности его получения из двух одинаковых молекул галогенпроизводного под действием натрия). Значит, эквивалентных третичных углеродных атомов в искомом соединении два, и исследуемый алкан – 2,3-диметилбутан:



(Реакция Вюрца)

---

## 4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

### Алканы

1. Напишите структурные формулы следующих углеводородов и назовите их по номенклатуре IUPAC: а) 2,2-диметилгексан; б) 2,3-диметил-3-этилгексан; в) 2,3,4-триметилпентан; г) 2,2,4-триметилпентан. В каждой формуле отметьте первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода.

2. Какие галогенопроизводные необходимо взять в качестве исходных продуктов при получении н-бутана, 2-метилбутана, н-гексана, 2,5-диметилгексана, тетраметилметана по реакции Вюрца? Напишите уравнения реакций.

3. При монобромировании углеводорода состава  $C_6H_{14}$  получено третичное бромпроизводное состава  $C_6H_{13}Br$ , причем данный углеводород может быть получен по реакции Вюрца без побочных продуктов. Установите строение углеводорода.

4. Напишите структурные формулы изомерных радикалов состава  $C_4H_9$  и назовите их.

5. Какое строение имеет карбоновая кислота, если при электролизе водного раствора ее натриевой соли получается углеводород  $C_{10}H_{22}$ , при декарбоксилировании этой кислоты получается тетраметилметан.

6. Получите путем электролиза водного раствора солей соответствующих карбоновых кислот изобутан и приведите для него реакцию сульфохлорирования. Разберите механизм.

7. Напишите схемы реакций хлорирования, нитрования, сульфоокисления, термического крекинга н-гептана. Каков механизм первых трех реакций?

8. Каков состав природного газа? Напишите схему реакции нитрования метана. Обсудите ее механизм.

9. Расскажите о процессах, которые идут при термическом разложении парафиновых углеводородов. Каково их народнохозяйственное значение?

10. Объясните, почему для предельных углеводородов характерны реакции радикального замещения. Напишите схемы реакций хлорирования и нитрования пропана.

11. На примере предельных углеводородов объясните понятия «гомологический ряд», «гомологическая разность». Напишите изомеры углеводородов состава  $C_6H_{14}$ , назовите их по систематической номенклатуре.

12. Напишите схемы реакций нитрования по Коновалову: а) н-пентана; б) изопентана; в) 2,2,4-триметилпентана. По какому механизму протекают эти реакции?

13. Предложите несколько способов синтеза 2,2,4-триметилпентана (изооктана). Напишите схемы его реакций: а) с бромом; б) с разбавленной азотной кислотой при нагревании.

14. Напишите схемы реакций сульфоокисления и нитрования (по Коновалову): а) н-бутана; б) изобутана; в) триметилэтилметана; г) 2,2,3-триметилпентана. По какому механизму протекают эти реакции?

15. Какие продукты получают дистилляцией нефти? В чем сущность крекинг-процесса? Напишите схемы реакций.

16. Сколько электронов во внешнем слое атома углерода метильной группы в свободном радикале, карбанионе, карбокатионе?

17. Синтезируйте несколькими способами н-бутан. Для чего он используется? Ответ проиллюстрируйте примерами реакций.

18. Напишите уравнения всех стадий радикальной цепной реакции, протекающей при действии хлора на метан. Укажите промышленное применение продуктов хлорирования метана.

### Циклоалканы (циклопарафины)

1. Дайте классификацию алициклических углеводородов. На примере циклопарафинов состава  $C_6H_{12}$  с четырехчленным циклом расскажите об изомерии и номенклатуре.

2. Объясните причины устойчивости шестичленного цикла в циклогексане. Получите двумя способами циклогексан. Для чего он используется?

3. В чем общность и различие циклопарафиновых и предельных углеводородов? Сопоставьте поведение циклобутана и бутана в реакциях бромирования и окисления.

4. Сравните отношение циклопропана и циклогексана к действию хлора. Объясните причину различной устойчивости трех- и шестичленных циклов.

5. Получите гидролизом кальциевых солей соответствующих двух-основных кислот следующие соединения: циклопентанон и циклогексанон; превратите их в циклические углеводороды.

6. Проведите последовательно следующую цепь превращений: н-гексан  $\rightarrow$  циклогексан  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  циклогексан. Укажите условия и значение приведенных реакций.

7. Получите из соответствующих дигалогенпроизводных 1,1-диметилциклопропан и 1,3-диметилциклогексан. Сравните устойчивость этих соединений.

8. Как получают в промышленности циклогексан и для чего его используют? Напишите схемы реакций.

9. Приведите примеры реакций циклоалканов, сопровождающихся расширением и сужением цикла.

10. Предложите способы получения циклоалканов.



### Алкены

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:  
а) 3-метилпентен-2; б) 2,3,3-триметилгексен-1; в) 2,3,4-триметилпентен-1;  
г) 3,5-диметил-4-этилгексен-2.

2. Какие из перечисленных выше соединений могут существовать в виде геометрических изомеров? Напишите проекционные формулы геометрических изомеров.

3. Напишите структурные формулы этиленовых углеводородов состава  $C_6H_{12}$  и назовите их по систематической номенклатуре.

4. Расскажите о строении двойной углерод-углеродной связи. Получите 2-метилбутен-2 из соответствующих: а) спирта; б) галогенопроизводного.

5. Из каких галогенопроизводных углеводородов действием спиртового раствора щелочи можно получить: а) пропен; б) 4-этилгексен; в) 3,4-диметилгептен-3? Для каких из этих соединений возможна геометрическая изомерия?

6. Сформулируйте правило Марковникова. На пентен-1 подействуйте серной кислотой, затем водой, соединение окислите.

7. Дегидратацией каких спиртов можно получить 2-метилбутен-2 и 4-метилпентен-1? Напишите схему превращений, укажите условия реакции.

8. Из каких бромпроизводных при действии спиртового раствора едкого калия можно получить 2,3-диметилбутен-2 и 2,5-диметилгексен-2?

9. Какие продукты образуются при действии цинка на следующие дигалогенпроизводные: а) 1,2-дибромпропан; б) 2,3-дибром-2-метилпентан; в) 3,4-дихлор-2-метилгексан?

10. Углеводород состава  $C_6H_{12}$  обесцвечивает раствор брома и окисляется перманганатом калия в концентрированной серной кислоте, при гидрировании дает н-гексан, а при окислении в жестких условиях – смесь уксусной и масляной (бутановой) кислот. Какова структура углеводорода?

11. Получите пропен всеми известными способами. Напишите реакции пропена: а) с иодистым водородом; б) водой; в) разбавленным раствором перманганата калия (реакция Вагнера).

12. В чем сущность реакции полимеризации непредельных соединений? Какое практическое значение имеет эта реакция? Ответ поясните на примере реакций полимеризации этилена, пропилена, изобутилена.

13. Радикальная и ионная полимеризация пропилена.

14. Какие вы знаете качественные реакции на двойную углерод-углеродную связь в соединениях ряда этилена? Напишите схемы реакций. Подействуйте на 4-метилпентен-1 бромной водой, на полученное соединение – спиртовым раствором щелочи.

15. Напишите схемы реакций присоединения к несимметричному диметилэтилену: а) бромоводорода; б) воды; в) серной кислоты. Объясните на этих примерах правило Марковникова с позиций электронной теории.

16. На примере реакции прямой гидратации изобутилена разберите механизм электрофильного присоединения.

17. Сформулируйте правило Марковникова и правило Зайцева. Как на основании этих правил превратить пентен-1 в пентен-2?

18. Действием каких реагентов можно осуществить следующие превращения: а) 3-метилбутен-1  $\rightarrow$  2-метилбутен-2; б) изобутиловый спирт  $\rightarrow$  изобутилен  $\rightarrow$  третичный йодистый бутил.

### Алкины

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 4-метилпентин-1; б) 5-метилгексин-2; в) 2,2,5-триметилгексин-3; г) 2,6-диметилгептин-3.

2. Напишите структурные формулы изомерных алкинов состава  $C_6H_{10}$  и назовите их по современной международной номенклатуре.

3. Опишите методы получения ацетилена. Расскажите о его применении. Приведите примеры качественных реакций на тройную связь в алкинах.

4. На 1-бромбутан последовательно подействуйте: спиртовым раствором гидроксида калия, бромом, затем снова спиртовым раствором щелочи и, наконец, аммиачным раствором нитрата серебра. Назовите промежуточные и конечные продукты реакции.

5. Напишите схемы реакций, характеризующих кислотный характер атомов водорода в ацетилене. Получите из ацетилена этилацетилен.

6. Синтезируйте тремя способами пропин. Какова природа тройной связи в свете современных электронных представлений? В каком гибридном состоянии находятся атомы углерода, образующие тройную связь?

7. Получите этилацетилен: а) из 1,1,2,2-тетрабромбутана; б) 1,2-дибромбутана; в) ацетиленида натрия и этилбромидом.

8. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава  $C_4H_6$ . Назовите их. С помощью каких химических реакций можно разделить смесь этих углеводородов?

9. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) бутен-1  $\rightarrow$  бутин-1; б) пропилен  $\rightarrow$  метилацетилен?

10. Напишите схемы реакций ацетилена: а) с этанолом; б) уксусной кислотой; в) синильной кислотой. Назовите полученные продукты, какое применение они находят?

11. Какие соединения получаются при действии на метилацетилен: а) брома; б) воды в условиях реакции Кучерова; в) водорода (в присутствии катализатора); г) бромоводорода?

12. Получите уксусный альдегид из ацетилена по реакции Кучерова. Обсудите ее механизм. Какое промышленное применение она находит.

13. Какие соединения образуются при действии воды в условиях реакции Кучерова на ацетилен, метилацетилен, изопропилацетилен?

4. Вопросы для самоконтроля

---

14. Напишите схемы полимеризации ацетилен. Укажите условия.

15. Получите из ацетилен винилацетилен. Что получится при присоединении к нему хлороводорода? Для чего используется полученное соединение?

16. Углеводород состава  $C_5H_8$  присоединяет четыре атома брома, реагирует с аммиачным раствором гидроксида серебра, при гидратации по Кучерову получается метилизопропилкетон. Напишите структурную формулу углеводорода и назовите его.

17. Образец индивидуального газообразного вещества может быть этаном, этиленом или ацетиленом. Каким образом качественно можно установить природу этого газа?

18. Какие из перечисленных ниже соединений взаимодействуют с аммиачным раствором гидроксида серебра: а) этилацетилен; б) бутин-2; в) 2-метилпентин-3; г) 3,3-диметилпентин-1?

### Алкадиены

1. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) пентадиен-1,3; б) пентадиен-1,4; в) 2,4-диметилгептадиен-1,3; г) бутадиен-1,2. Укажите, к какому типу алкадиенов относится каждый из них.

2. Напишите формулы диеновых углеводородов состава  $C_7H_{12}$ , имеющих в главной цепи пять углеродных атомов, и назовите их по международной номенклатуре.

3. Приведите способы получения дивинила: а) из спирта по методу Лебедева; б) из бутандиола-1,4; в) дегидрированием бутан-бутеновой фракции. Чем отличается полимер, полученный из дивинила, от натурального каучука?

4. Напишите уравнения реакций дегидратации следующих соединений: а) бутандиол-1,3; б) бутандиол-1,4; в) 2,3-диметилбутандиол-2,3.

5. Объясните особенности строения диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями. Получите изопрен. Напишите схему его полимеризации. Укажите значение его в промышленности.

6. В чем причина повышенной реакционной способности и особенностей химического поведения сопряженных диеновых углеводородов? Проведите реакции и укажите механизм присоединения брома и бромоводорода к бутадиену-1,3 и изопрену.

7. Укажите условия и необходимые реагенты для осуществления превращений: ацетилен  $\rightarrow$  винилацетилен  $\rightarrow$  дивинил. Для чего используется последнее соединение?

8. Приведите схемы получения: а) изопрена; б) хлоропрена. Получите из них полимеры. Где они находят применение?

9. Разберите механизм ионного присоединения одной молекулы брома к бутадиену-1,3. Приведите строение промежуточного образующегося сопряженного карбокатиона.

10. Проведите сополимеризацию бутадиена-1,3 и стирола. Какое практическое значение имеет эта реакция?

11. В результате действия брома на диеновый углеводород образовался 2,5-дибромгексен-2. Какова формула исходного углеводорода? В какие положения прошло присоединение?

12. Напишите схему 1,2- и 1,4-полимеризации дивинила.

### **Ароматические углеводороды (арены)**

1. Выведите и назовите все изомерные: а) триметилбензолы; б) тетраметилбензолы; в) метилдиэтилбензолы.

2. Напишите формулы ароматических углеводородов – изомеров этилбензола. Перечислите ориентанты второго рода. Как из бензола получить мета-нитробензойную кислоту?

3. Перечислите признаки ароматичности. С помощью каких реакций можно отличить бензол от гексена-1?

4. Получите бензол: а) из ацетилена; б) бензойной кислоты; в) гексана.

5. С помощью реакции Вюрца – Фиттига получите следующие углеводороды: а) п-этилтолуол; б) изобутилбензол; в) 1,3-диэтилбензол.

6. Получите этилбензол по реакции Фриделя – Крафтса. Какие соединения можно использовать в качестве алкилирующих средств?

7. Укажите источники и синтетические способы получения толуола. Разберите механизм хлорирования толуола молекулярным хлором в присутствии катализатора.

8. Сформулируйте правила ориентации в бензольном ядре. Как из толуола можно получить все изомерные нитробензойные кислоты?

9. Как с помощью реакций хлорирования, нитрования и сульфирования можно отличить бензол от н-гексана? Напишите схемы реакций и дайте пояснения.

10. Напишите схемы и укажите условия реакций окисления: а) бензола; б) толуола; в) п-ксилола. Дайте объяснение устойчивости бензольного цикла.

11. Напишите схемы реакций бензола, характеризующих его как непредельное соединение.

12. В каких условиях осуществляется хлорирование изобутана, бензола, толуола (в ядро и в боковую цепь)? Назовите образующиеся соединения. Разберите механизм хлорирования бензола и толуола.

13. Опишите реакции электрофильного замещения в бензольном кольце. Получите из бензола о-нитротолуол, м-хлортолуол.

14. Укажите вещества с согласованной ориентацией заместителей: а) п-бромфенол; б) м-дихлорбензол; в) м-динитробензол; г) м-метилфенол; д) о-нитрофенол; е) п-хлортолуол; ж) о-метилфенол.

4. Вопросы для самоконтроля

---

**Альдегиды и кетоны**

1. Напишите структурные формулы всех изомерных альдегидов и кетонов состава  $C_5H_{12}O$ . Назовите их по рациональной и международной номенклатурам; где возможно, приведите тривиальные названия.

2. Приведите структурные формулы соединений. Дайте им рациональные названия: а) пентаналь; б) 3-метилбутаналь; в) пентанон-2; г) 4-метилпентанон-2; д) 3-бутеналь; е) пентин-4-он-2.

3. Объясните следующие факты: а) температура кипения альдегида (кетона) ниже, чем температура кипения соответствующего спирта; б) низшие альдегиды и кетоны кипят при температуре на 50–80 °С выше, чем углеводороды сравнимого молекулярного веса; в) низшие альдегиды и кетоны заметно растворимы в воде.

4. Охарактеризуйте влияние альдегидной группы на углеводородный радикал в масляном альдегиде. Какие атомы водорода в этой молекуле наиболее активны (подвижны) и почему?

5. Какой процесс называют енолизацией? Приведите енольные формы для пропионового альдегида и диэтилкетона. Почему енолизация является частным случаем таутомерии? Какие карбонильные соединения не способны переходить в енольную форму?

6. Приведите механизм енолизации ацетона в условиях основного катализа. Охарактеризуйте строение карбаниона, образующегося на первой стадии этого процесса. Объясните, почему скорость енолизации возрастает в ряду  $CH_3COCH_3 < CH_3COCH_2Cl < CH_3COCHCl_2$ .

7. Укажите предпочтительную енольную форму для каждого соединения: а) метилэтилкетона; б) метил-трет-бутилкетона; в) пентандиона-2,4. Дайте объяснения.

8. Напишите реакции пропионового альдегида со следующими реагентами: а)  $H_2O$ ,  $H^+$ ; б)  $2CH_3OH$ ,  $H^+$ ; в)  $NH_3$ ; г)  $NH_2OH$  (спирт); д)  $NH_2NH_2$  (спирт); е)  $NH_2NHC_6H_5$  (спирт). Назовите образующиеся соединения. Сравните свойства альдегида и реагента и объясните, почему в случаях а и б реакции катализируются сильными кислотами, а в остальных – применение сильных кислот замедляет и даже подавляет процесс присоединения?

9. Как реагируют масляный альдегид и бутанон-2 с гидросульфитом натрия  $NaHSO_3$ ? Напишите схемы реакции. Назовите продукты. Приведите механизм. Почему диизопропилкетон практически не взаимодействует с гидросульфитом натрия? Как эта реакция используется для очистки и выделения альдегидов и кетонов из смесей?

10. Напишите схемы взаимодействия ацетона и пропионового альдегида с цианистым водородом. Назовите продукты. Объясните, почему реакция ускоряется при добавлении основания (например,  $NaOH$ ) и тормозится в присутствии кислот.

### Кислоты и их функциональные производные

1. Напишите структурные формулы кислот: а) пропионовой; б) масляной; в)  $\alpha$ -метилмасляной; г) валериановой; д) капроновой. Назовите их по международной номенклатуре. Где возможно, дайте рациональные названия.

2. Приведите структурные формулы кислот: а) диметилпропановой; б) 3-метилбутановой; в) 4-метил-2-этилпентановой; г) 2,2,3-триметилбутановой; д) 3,5-диметил-4-этилгексановой. Дайте этим соединениям другие названия.

3. Напишите структурные формулы всех кислот состава  $C_5H_{10}O_2$ . Назовите их. Для кислоты, имеющей хиральный центр, приведите формулы *R*- и *S*-энантиомеров.

4. Какое строение имеют следующие кислоты: а) акриловая; б) кротоновая; в) винилуксусная? Назовите их по международной номенклатуре. Для какой кислоты возможна *цис*- и *транс*-изомерия?

5. Какую группу атомов называют кислотным остатком или ацилом? Приведите ацилы, соответствующие следующим кислотам: а) муравьиной; б) уксусной; в) пропионовой; г) масляной. Назовите их.

6. Изобразите атомно-молекулярную модель молекулы муравьиной кислоты. Дайте характеристику химическим связям и взаимному влиянию карбонила и гидроксила.

7. Криоскопическое определение молекулярной массы, а также рентгеноструктурное исследование кристаллов уксусной кислоты показали, что она существует в жидком и твердом состоянии в виде димеров. Как можно это объяснить?

8. Объясните, почему: а) уксусная кислота кипит при более высокой температуре, чем этиловый спирт (температура кипения 118 и 78 °С соответственно); б) низшие кислоты хорошо растворимы в воде; в) температура плавления щавелевой кислоты существенно выше, чем у уксусной кислоты (температура плавления 189 и 16,5 °С соответственно); г) дикарбоновые кислоты не обладают неприятным запахом, характерным для низкомолекулярных монокарбоновых кислот.

9. С помощью индуктивного и мезомерных эффектов объясните влияние карбоксильной группы на углеводородный остаток в кислотах: а) пропионовой; б) акриловой; в) винилуксусной. Укажите в радикале наиболее активные атомы водорода, отметьте дробными зарядами распределение  $\pi$ -электронной плотности.

10. Следующие соединения расположите в ряд по возрастанию их кислотных свойств: а)  $CH_3OH$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_2SO_4$ ; б)  $CH_3COOH$ ,  $BrCH_2COOH$ ,  $HOOCCH_2COOH$ ,  $F_3CCOOH$ ; в)  $CH_3CH_2COOH$ ,  $CH_2=CHCOOH$ ,  $HC\equiv CCOOH$ .



4. Вопросы для самоконтроля

---

### Фенолы

1. Приведите структурные формулы соединений: а) фенола; б) о-крезола (о-метилфенола); в) гидрохинона; г) пирокатехина (1,2-дигидроксibenзола); д) резорцина (1,3-дигидроксibenзола); е) флороглюцина (1,3,5-тригидроксibenзола); ж) бензилового спирта; з) β-фенилэтилового спирта. Отметьте фенолы и ароматические спирты.

2. Рассмотрите строение молекулы фенола. С помощью электронных эффектов опишите взаимное влияние бензольного кольца и гидроксильной группы. Объясните, почему характерный для виниловых спиртов переход в более устойчивую таутомерную кетоформу не имеет место у фенола.

3. Объясните следующие факты: а) фенол заметно растворим в воде (9 г на 100 г воды); б) фенол кипит при более высокой температуре (182 °С), чем толуол (111 °С).

4. Напишите уравнение диссоциации фенола в воде. Объясните, почему константа этого равновесия на несколько порядков больше, чем для аналогичного процесса у бензилового спирта. Сравните кислотные свойства фенола, уксусной и угольной кислот. Дайте объяснения имеющимся различиям.

5. Предскажите влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в бензольном кольце на кислотные свойства фенолов. Расположите следующие фенолы в порядке возрастания их кислотности: а) фенол; б) м-хлорфенол; в) п-нитрофенол; г) м-крезол; д) п-метоксифенол; е) 3,4-динитрофенол. Дайте объяснения.

6. В каждой группе расположите соединения в порядке возрастания их кислотности: а) серная кислота, угольная кислота, фенол, вода; б) фенол, бензиловый спирт, бензойная кислота; в) фенол, п-нитрофенол, м-нитрофенол, 2,4-динитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота). Дайте объяснения.

7. Напишите реакции п-крезола с реагентами: а) NaOH (H<sub>2</sub>O); б) CH<sub>3</sub>MgI (H<sub>2</sub>O); в) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa; г) FeCl<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O). Какая из этих реакций является качественной для обнаружения фенольного гидроксила в ароматическом соединении?

8. Сравните основные и нуклеофильные свойства фенола и фенолята натрия. Какое из этих соединений алкилируется: а) иодистым этилом; б) диметилсульфатом; в) метил-п-толуолсульфонатом? Напишите реакции, приведите механизм реакции а. Что получится, если в качестве алкилирующего реагента взять трет-бутилбромид?

### Азотистые соединения

1. Напишите структурные формулы соединений: а) пропиламина; б) диэтиламина; в) метилэтиламина; г) триметиламина; д) метилизопропи-

ламина; е) диметилэтиламина. Укажите, какие из них 30 являются первичными, вторичными и третичными. Отметьте структурные изомеры.

2. Приведите структурные формулы всех изомерных аминов состава  $C_4H_{11}N$ . Назовите их по радикалам, связанным с атомом азота. Укажите тип каждого амина.

3. Сколько третичных аминов соответствует молекулярной формуле  $C_5H_{13}N$ ? Назовите их.

4. Объясните следующие факты: а) 1-пентанамин кипит при более высокой температуре ( $130\text{ }^{\circ}C$ ), чем н-пентан ( $36\text{ }^{\circ}C$ ), но при более низкой, чем 1-пентанол ( $138\text{ }^{\circ}C$ ); б) триэтиламин имеет температуру кипения, близкую к температуре кипения триэтилметана (соответственно температура кипения  $89,5$  и  $93,3\text{ }^{\circ}C$ ); в) этиламин и диэтиламин хорошо растворяются в воде, а триэтиламин – плохо.

5. Расположите приведенные ниже аммиак и амины (в скобках даны значения  $pK$  в порядке возрастания их основных свойств: а)  $NH_3$  (4,79); б)  $CH_3NH_2$  (3,38); в)  $(CH_3)_2NH$  (3,29); г)  $(CH_3)_3N$  (4,24). Как можно объяснить полученную последовательность? Почему в газовой фазе основность этих же соединений изменяется так:  $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$ ?

6. Дайте общую характеристику химических свойств аминов. На примере этиламина и нитроэтана покажите наиболее существенные химические отличия таких классов азотсодержащих соединений, как амины и нитросоединения.

7. Напишите реакции аминов с кислотами, приводящие к образованию солей: а) бромид метиламмония; б) гидросульфата диэтиламмония; в) хлорида триэтиламмония; г) иодида изопропиламмония. Какие свойства проявляют амины в этих реакциях?

8. Для этиламина и диэтиламина напишите схемы реакций со следующими соединениями: а) ацетилхлоридом  $CH_3COCl$ ; б) уксусным ангидридом  $(CH_3CO)_2O$ ; в) бензолсульфохлоридом  $C_6H_5SO_2Cl$ . Почему эти реакции называют N-ацилированием? Почему не ацилируются третичные амины? Назовите все полученные соединения, к какому классу соединений они относятся?

9. Первичные, вторичные и третичные амины можно отличить и разделить с помощью бензолсульфохлорида (проба Гинсберга). Проиллюстрируйте этот метод на примере разделения смеси этиламина, диметиламина и триметиламина.

10. С помощью каких реакций можно отличить следующие пары соединений: а) 1-пентанамин и 1-нитропентан; б) изобутиламин и метилизопропиламин; в) диизопропиламин и триэтиламин; г) пропиламин и  $CH_3CH_2CH_2-NHCOCH_3$  (N-пропилацетамид)? Как можно разделить смеси этих пар соединений?



---

## 5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Цель настоящего руководства – помочь студентам практически ознакомиться с характерными свойствами и реакциями углеводов, кислород- и азотсодержащих соединений.

В настоящем практикуме все опыты проводятся микрометодом, не требующим специального оборудования кроме пробирок, часовых стекол, выпарных чашек. Это дает возможность каждому студенту работать самостоятельно.

В основу практикума положена классификация органических соединений по функциональным группам, причем соединения алифатического и ароматического рядов рассматриваются совместно.

Лабораторные работы по органической химии топлив проводятся одновременно с изучением теоретического курса, основные положения которого они иллюстрируют.

### Лабораторная работа 1

#### ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

##### Методы и приемы работы с органическими веществами

**Цель работы:** изучить правила поведения и техники безопасности при работе в лаборатории органической химии; теоретические основы методов и приемов выполнения химического эксперимента.

**Задачи:** получить сведения о требованиях безопасности при работе с органическими веществами, химической посудой и оборудованием, о правилах поведения в лаборатории и содержании рабочего места, о приемах безопасной работы при нагревании, получении жидких и газообразных веществ.

##### Краткие теоретические сведения

В лаборатории органической химии ведется работа с органическими веществами, многие из которых являются горючими, легковоспламеняющимися, токсичными и могут проникать в организм в виде паров и через кожу. Пары раздражают верхние дыхательные пути, слизистые оболочки носа и глаз. Они могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси.

Поэтому все студенты обязаны выполнять правила поведения и работы в химической лаборатории.

1. В химической лаборатории нельзя находиться в верхней одежде. Студенты должны работать в халатах, волосы должны быть убраны.

2. Во время работы в лаборатории соблюдать чистоту, тишину и порядок, не отвлекать и не мешать выполнять работу другим студентам.

3. Студенты могут находиться в лаборатории только с разрешения преподавателя или лаборанта. Не допускается присутствие в лабораториях посторонних лиц во время проведения работ. Запрещается производить в лаборатории какие-либо работы, не связанные с профессиональной деятельностью.

4. Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, его не следует загромождать бумагами, посудой и реактивами. Запрещается класть на рабочие столы одежду, вещи, сумки и любые посторонние предметы. Нельзя загромождать проходы между рабочими столами.

5. В лаборатории запрещается принимать пищу и напитки, курить.

6. Категорически запрещается пробовать химические реактивы на вкус.

7. Запах соединений определяют, осторожно направляя его пары легким движением руки. Нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

8. Нельзя заглядывать в склянки и бутылки сверху, все наблюдения необходимо вести через боковую стенку сосуда.

9. Необходимо следить, чтобы химические реактивы не попали на одежду, кожу. Во время работы нельзя подносить руки к лицу, глазам, волосам.

10. Перед проведением каждой операции необходимо убедиться в исправности посуды и оборудования, правильном выборе химических реактивов.

11. Лабораторные работы выполняются по два человека. Запрещается выполнять химический эксперимент одному.

**Перед началом работы** работающие в химических лабораториях должны:

1. Надеть спецодежду и иметь при себе индивидуальные средства защиты.

2. Изучить методику выполнения лабораторной работы, инструкции к приборам, последовательность выполнения операций. Прослушать текущий инструктаж преподавателя по проведению лабораторной работы.

3. Проверить исправность оборудования, обращая внимание на состояние корпусов приборов, соединительных проводов, коммутационных устройств (вилки, розетки), резиновых шлангов. Запрещается работать на

## 5. Лабораторные работы

---

неисправном оборудовании. При обнаружении повреждений немедленно сообщить преподавателю или лаборанту.

**Во время работы** студенты должны соблюдать общие правила поведения и работы в химических лабораториях, выполнять требования техники безопасности при работе со щелочными металлами, кислотами и щелочами, органическими веществами, нагревательными приборами, стеклянной посудой, а также меры противопожарной безопасности.

1. Использовать химические реактивы, указанные в лабораторной работе, обращая внимание на формулы веществ, их концентрации и последовательность использования. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

2. Часть реактивов находится на рабочих столах студентов. Это вещества, не обладающие токсичным действием, – растворы кислот, оснований, солей, твердые соли, простые вещества, индикаторы. На рабочих столах могут также находиться не представляющие опасности органические соединения, такие как углеводы, аминокислоты, глицерин. Вещества, представляющие опасность, находятся в вытяжном шкафу – концентрированные кислоты и щелочи, раствор брома в воде, щелочные металлы, горючие или токсичные вещества, большинство органических веществ.

3. Реактивы, находящиеся в вытяжном шкафу, нельзя переносить на рабочее место. Все работы с ними необходимо проводить только в вытяжном шкафу. Возле вытяжного шкафа не следует создавать толчею, мешать друг другу.

4. Реактивы после использования закрывать теми же пробками, сразу ставить на место. Передавать реактивы можно только в закрытом состоянии. Запрещается ходить с реактивами по аудитории.

5. Перед помещением реактивов в пробирку необходимо убедиться в ее чистоте и целостности. Нельзя использовать загрязненную или треснутую посуду.

6. Необходимый объем растворов измеряется мерными пробирками, пипетками или другой мерной посудой. Лишнее количество реактивов нельзя выливать обратно в склянку. Нельзя засасывать реактивы в пипетку ртом, нужно пользоваться резиновой грушей или дозатором.

7. Твердые реактивы нельзя брать руками, необходимо пользоваться шпателями или капсулаторками.

8. При работе с кислотами следует наливать кислоту в воду. Запрещается наливать воду в кислоту, так как может произойти выброс кислоты вследствие сильного разогревания смеси.

9. При работе со щелочными металлами необходимо соблюдать особую осторожность, не допуская их соприкосновения с водой. Вынимать металлический натрий и калий следует только сухим пинцетом. Щелочные

металлы нельзя брать руками. Керосин с поверхности кусочков металла удаляют фильтровальной бумагой. В реакции используют кусочки не больше горошины. Нельзя наклоняться над стаканом во время реакции. Категорически запрещается выбрасывать остатки щелочных металлов в канализацию, урну.

10. В качестве нагревательных приборов используют электрические плитки с закрытой спиралью, водяные и песочные бани, спиртовки.

11. Запрещается использовать неисправные электронагревательные приборы.

12. Для безопасного нагревания колб и пробирок до 100 °С используют водяные бани. Нельзя нагревать закупоренными никакие сосуды или аппараты.

13. Запрещается нагревать легковоспламеняющиеся жидкости (ацетон, бензол, толуол и др.) на открытом огне. Для нагревания использовать только водяные бани.

14. Запрещается оставлять включенные нагревательные приборы без присмотра.

15. Для нагревания реакционных смесей на спиртовках разрешается использовать только тонкостенные сосуды.

16. Перед зажиганием спиртовки следует убедиться, что она исправна, фитиль вытасчен на нужную высоту, а горловина и держатель фитиля сухие. Если спиртом смочен держатель фитиля и горловина спиртовки, при зажигании может произойти взрыв паров внутри.

17. Спиртовку можно зажигать только спичками, запрещается зажигать одну спиртовку от другой. Гасить спиртовку можно только одним способом – накрывать пламя фитиля колпачком. Нельзя задувать пламя, так как при этом может произойти небольшой взрыв смеси паров спирта с воздухом и горящий спирт выбросится в лицо.

18. Горящую спиртовку нельзя наклонять, перемещать, ходить с ней по аудитории во избежание разлива и загорания спирта.

19. Пробирки, используемые для нагревания, должны быть чистыми, сухими и целыми. Пробирка не должна быть наполнена содержимым более чем на треть.

20. Пробирку закрепляют в держателе или в лапке штатива в верхней части пробирки. Пробирку с содержимым предварительно прогревают во избежание ее растрескивания. Отверстие пробирки при нагревании должно быть направлено в сторону от всех работающих.

21. Для получения газообразных или жидких веществ необходимо собрать установку для перегонки. Перед помещением в пробирку реактивов нужно подобрать к ней пробку с газоотводной трубкой. Пробку встав-

## 5. Лабораторные работы

---

ляют в пробирку и вынимают из нее вкручивающими и выкручивающими движениями.

22. Пробирку для нагревания закрепляют в лапке штатива горизонтально или слегка наклонно.

23. При проведении перегонки необходимо следить, чтобы жидкость из реакционной смеси не выбросило в пробирку-приемник и жидкость из пробирки-приемника не засосало в реакционную смесь.

24. Осколки разбитой посуды убирают с помощью веника и совка, но ни в коем случае не руками.

По окончании работы:

1) необходимо проверить и привести в порядок рабочее место, приборы и аппараты, вымыть руки;

2) грязную посуду складывают на специальные противни. Не следует оставлять грязную посуду на рабочем столе;

3) содержимое пробирок после лабораторной работы сливают в специально отведенные емкости. Нельзя выливать химические реактивы в канализацию.

### **Оборудование:**

пробирки

стеклянные Г-образные трубки

спиртовки

фильтровальная бумага

держатели

штативы

стеклянные палочки

водяная баня

песочная баня

электрическая плитка

## **Лабораторная работа 2**

### **КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Цель работы:** практическое знакомство с методами качественного элементного анализа органических соединений. Формирование умений и навыков определения углерода, водорода, азота, серы и хлора в составе органических соединений.

**Задачи:** провести химические реакции для определения в составе органического вещества углерода, водорода, кислорода, серы, азота, галогенов.

### **Краткие теоретические сведения**

Качественный элементный анализ – это совокупность методов, позволяющих установить, из каких элементов состоит органическое соединение. Для определения элементного состава органическое вещество предварительно путем окисления или минерализации (сплавлением со щелочными

металлами) превращают в неорганические соединения, которые затем исследуют обычными аналитическими методами.

Обнаружение углерода и водорода основано на реакции окисления органического вещества порошком оксида меди (II). В результате окисления углерод, входящий в состав анализируемого вещества, образует оксид углерода (IV), а водород – воду. Качественно углерод определяют по образованию белого осадка карбоната бария (или карбоната кальция) при взаимодействии оксида углерода (IV) с баритовой водой (или известковой водой). Водород обнаруживают по образованию кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  синего цвета.

Обнаружение азота, серы и галогенов основано на сплавлении органического вещества с металлическим натрием. При сплавлении азот переходит в цианид натрия, сера – в сульфид натрия, хлор, бром, йод – в соответствующие галогениды натрия.

Азот качественно обнаруживают по образованию берлинской лазури –  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (синее окрашивание). Сера качественно обнаруживают по образованию темно-коричневого осадка сульфида свинца (II), а также красно-фиолетового комплекса с раствором нитропруссид натрия.

Обнаружение галогенов – хлора, брома и йода – в органических соединениях основано на способности оксида меди (II) при высокой температуре разлагать галогенсодержащие органические соединения с образованием галогенидов меди (II) (проба Бейльштейна). Обнаружить галогены можно также с помощью нитрата серебра, который образует с галогенид-ионами хлопьевидные осадки галогенидов серебра различного цвета: хлорид серебра – белый, темнеющий на свету осадок; бромид серебра – бледно-желтый; йодид серебра – осадок интенсивно-желтого цвета.

#### **Реактивы и оборудование:**

неизвестное органическое вещество	хлороформ
оксид меди (II)	пробирки
безводный $\text{CuSO}_4$	стеклянные Г-образные трубки
известковая (или баритовая) вода	штативы
металлический натрий	стеклянные палочки
дистиллированная вода	часовое стекло
10%-ный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	спиртовки
2 н раствор $\text{NaOH}$	водяная баня
0,5 н раствор нитропруссид натрия	спички
0,1 н раствор $\text{AgNO}_3$	вата
1%-ный раствор $\text{KMnO}_4$	фильтровальная бумага
1%-ный раствор $\text{FeCl}_3$	медная проволока
$\text{FeSO}_4$	скальпель
конц. $\text{HNO}_3$	стеклянная воронка
соляная кислота (1:3)	стеклянные лопатки



## Ход работы

### *Опыт 1. Определение углерода и водорода*

Около 100 мг испытуемого твердого или 10–12 капель жидкого вещества хорошо перемешайте на часовом стекле с 200 мг порошка оксида меди (II) и поместите в сухую пробирку. В пробирку положите кусочек ваты и насыпьте на нее немного безводного сульфата меди. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Пробирку закрепите в лапке штатива в горизонтальном положении, а конец газоотводной трубки опустите до дна в другую пробирку-приемник, содержащую 2–3 мл известковой (или баритовой) воды (рис. 6).

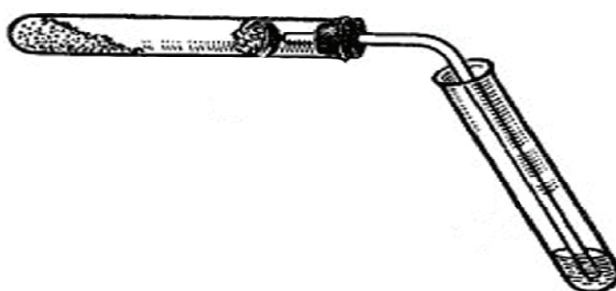


Рис. 6. Общий вид установки для определения углерода и водорода

Смесь нагрейте сначала осторожно, затем сильнее в течение 3–5 минут. После завершения опыта сначала уберите конец газоотводной трубки из пробирки и прекратите нагревание.

Что наблюдаете? Какие изменения происходят с оксидом меди? Напишите уравнение реакции. Почему изменяется цвет сульфата меди? О содержании какого элемента в исследуемом веществе это свидетельствует? Напишите уравнение реакции. Что происходит с известковой (или баритовой) водой? Наличие какого элемента в исследуемом веществе это доказывает? Напишите уравнения реакций.

### *Опыт 2. Определение азота, серы и галогенов*

Опыт проводят в вытяжном шкафу! Несколько кристаллов или капель исследуемого вещества поместите в сухую пробирку, держа ее слегка наклонно, и положите кусочек очищенного и высушенного фильтровальной бумагой металлического натрия величиной с рисовое зернышко. Смесь осторожно нагрейте в пламени горелки, равномерно прогревая пробирку, до образования однородного сплава. Необходимо следить, чтобы натрий плавился вместе с веществом.

При сплавлении происходит разложение вещества. Сплавление часто сопровождается небольшой вспышкой натрия и почернением содержимого пробирки от образующихся частичек угля. Пробирку охладите до комнатной

температуры и прибавьте 5–6 капель этилового спирта для устранения остатков металлического натрия. Убедившись, что остаток натрия прореагировал (прекращается шипение при добавлении капли спирта), в пробирку прилейте 1–1,5 мл воды и нагрейте раствор до кипения. Водно-спиртовой раствор отфильтруйте и фильтрат разделите на три части для обнаружения серы, азота и галогенов. Жидкость при этом должна быть бесцветной. Желтая или коричневая ее окраска указывает на неполноту разрушения исходного вещества.

Какие продукты могут получиться при сплавлении органического вещества с металлическим натрием? Составьте схему реакции.

#### *Обнаружение серы*

1. К 1 мл раствора нитрата свинца прилейте по каплям раствор гидроксида натрия до растворения первоначально образующегося осадка гидроксида свинца. Затем добавьте несколько капель из первой части фильтрата. Появление темно-коричневой окраски или образование черного осадка.

2. Для подтверждения присутствия серы проведите реакцию с нитропруссидом натрия. Для этого к 1 мл фильтрата добавьте 1–2 капли раствора нитропруссида натрия. При наличии сульфид-иона смесь сразу или постепенно приобретает ярко-фиолетовую окраску.

Напишите уравнения происходящих реакций.

#### *Обнаружение азота*

Ко второй части фильтрата добавьте маленький кристаллик сульфата железа (II) и прокипятите смесь в течение 1–2 минут. Добавьте каплю раствора  $\text{FeCl}_3$ , охладите и оставьте на 3–5 минут, затем прилейте 5–6 капель разбавленной соляной кислоты. Образование синего осадка «берлинской лазури» указывает на присутствие азота. Если азота мало, то раствор после подкисления окрашивается в зеленый цвет, а синий осадок выделяется лишь спустя некоторое время.

Напишите уравнение образования «берлинской лазури».

#### *Обнаружение галогенов*

Третью часть фильтрата подкислите концентрированной азотной кислотой и разделите на две части. К одной части добавьте несколько капель раствора нитрата серебра. Образование хлопьевидного осадка указывает на присутствие галогена. Хлорид серебра дает белый осадок (затем темнеющий на свету), бромид – желтоватый, а йодид – желтый. Для уточнения присутствия бромид- или йодид-ионов к оставшейся части кислого раствора прилейте 1 мл хлороформа и затем при встряхивании – 2–3 капли раствора перманганата калия. Когда смесь отстоится, отметьте окраску органического слоя. Фиолетовая окраска указывает на присутствие йода, оранжевая или желтая – брома. Напишите ионное уравнение реакции образования галогенида серебра.



*Проба Бейльштейна на галогены*

Медную проволоку диаметром 1–2 мм с петлей на конце прокалите в бесцветной части пламени спиртовки до прекращения окрашивания пламени. По охлаждении проволоки петлю опустите в раствор или наберите несколько крупинок исследуемого вещества и внесите в пламя спиртовки. В присутствии галогенов появляется окраска пламени вследствие образования летучих галогенидов меди.

Сделайте вывод о качественном составе исследуемого органического вещества.

**Контрольные вопросы**

1. Назовите известные физико-химические методы исследования.
2. Что называется качественным элементным анализом?
3. По каким признакам можно определить присутствие углерода и водорода в органических веществах?
4. Объясните последовательно, как происходит определение азота в органическом веществе? Поясните процессы, происходящие в ходе опыта уравнениями реакций.
5. Объясните способ открытия серы в органическом веществе. Напишите уравнения химических реакций.
6. Какие способы определения галогенов в органических веществах вы знаете? Напишите уравнения реакций.

## Лабораторная работа 3

### УГЛЕВОДОРОДЫ

**Цель работы:** ознакомиться с лабораторными методами получения углеводородов и их химическими свойствами; развить умение сравнивать, обобщать, анализировать.

**Задачи:** получить метан, этан и ацетилен, охарактеризовать их физические свойства; исследовать химическую активность в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения углеводородов и их электронного строения, сравнить химическую активность алканов, алкенов и алкинов.

**Краткие теоретические сведения**

Алканы проявляют относительно небольшую химическую активность. Для них характерны реакции замещения (S) с разрывом связи C—H и реакции расщепления молекулы с разрывом как C—H-, так и C—C-связей

с образованием свободных радикалов. Эти процессы требуют большой энергии активации и поэтому при обычной температуре идут только в присутствии катализаторов.

Химическая активность алкенов обусловлена наличием в их молекуле двойной связи и способностью присоединять другие атомы и группы.

Присоединение к двойной углерод-углеродной связи в большинстве случаев носит электрофильный характер (АЕ).

Алкены легко окисляются. Состав продуктов окисления и их строение зависит в основном от природы исходных алкенов и условий проведения реакции.

Химическая активность алкинов обусловлена наличием кратной – тройной связи, поэтому для алкинов, как и для алкенов, характерны реакции присоединения. Все реакции присоединения, свойственные алкенам, наблюдаются и у алкинов и протекают даже несколько легче, но в целом реакционная способность алкенов и алкинов близка.

Другой особенностью алкинов является наличие у некоторых из них так называемого ацетиленового атома водорода (С—Н). Возможен гетеролитический разрыв связи С—Н с отщеплением протона, т. е. проявление у незамещенных алкинов кислотных свойств. Поэтому для алкинов, имеющих ацетиленовый атом водорода, возможны реакции замещения атома водорода на другие группы.

Ацетиленовые углеводороды легко окисляются с частичным или полным разрывом молекулы по тройной связи. Реакции окисления протекают гораздо легче и глубже по сравнению с алкенами.

#### **Реактивы и оборудование:**

уксуснокислый натрий (обезвоженный)	карбид кальция
натронная известь	стеклянные
бромная вода	Г-образные трубки
раствор $\text{KMnO}_4$ , 2 %	штативы
жидкие алканы (гексан, октан)	стеклянные палочки
дистиллированная вода	кварцевая лампа
конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$	спиртовки
конц. $\text{HNO}_3$	водяная баня
железные опилки	фильтровальная бумага
этиловый спирт	спички
смесь жидких алкенов	кварцевый песок

#### **Ход работы**

##### **Алканы**

##### *Опыт 1. Получение метана и изучение его свойств*

В сухую пробирку, снабженную пробкой и газоотводной трубкой, насыпьте (на 1/3 ее объема) смесь, состоящую из одной части уксуснокис-

5. Лабораторные работы

лого натрия и двух частей натронной извести (смесь едкого натра и гидрата окиси кальция). Держа пробирку горизонтально (рис. 7), нагрейте в пламени горелки.

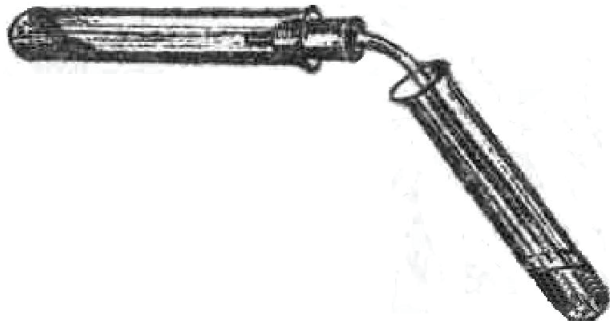


Рис. 7. Общий вид установки для получения метана

Пробирку укрепите на штативе и нагрейте вначале осторожно, затем сильнее. При нагревании натриевой соли уксусной кислоты с натронной известью происходит расщепление соли с образованием метана. Подожгите выделяющийся метан у конца пробирки (т. е. газоотводной трубки, связанной с пробиркой). Метан горит голубоватым пламенем.

Нагревание натриевых солей карбоновых кислот с натронной известью является общим лабораторным способом получения предельных углеводородов.

Выделяющийся газообразный метан подожгите. Обратите внимание на характер пламени. Напишите уравнение реакции горения метана.

*Опыт 2. Отношение метана к бромной воде и к раствору марганцевокислого калия*

В пробирку 2 поместите 1–2 см<sup>3</sup> раствора бромной воды, а в пробирку 3 – 1–2 см<sup>3</sup> перманганата калия. Не прекращая нагревания смеси в пробирке 1, введите поочередно конец газоотводной трубки в пробирки 2 и 3. Обесцвечивания растворов перманганата калия и бромной воды не происходит. В обычных условиях алканы устойчивы к действию окислителей. Реакции замещения идут у них в довольно жестких условиях, к реакциям присоединения алканы не способны.

*Опыт 3. Бромирование предельных углеводородов*

В сухую пробирку поместите 1 мл смеси жидких алканов и добавьте 2–3 капли раствора брома. Перемешайте содержимое пробирки. Окраска брома не исчезает. Для увеличения скорости реакции пробирку выставьте на свет, облучите кварцевой лампой или, присыпав несколько крупинок железных опилок (катализатор), нагрейте в стакане с очень горячей водой. Составьте уравнение реакции бромирования гексана.

*Опыт 4. Отношение алканов к концентрированным серной и азотной кислотам*

В две пробирки прилейте по 0,5 мл жидких алканов. К одной прилейте столько же концентрированной серной кислоты, к другой – азотной. Что наблюдаете? Сделайте вывод о реакционной способности алканов.

## **Алкены**

*Опыт 1. Получение этилена и изучение его свойств*

Для получения этилена в пробирку на 1/3 ее объема налейте смесь, состоящую из одной части этилового спирта и трех частей концентрированной серной кислоты, бросьте маленький кипяточный камешек для равномерного кипения смеси. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагрейте смесь. Выделяющийся газ пропустите через бромную воду, а затем через раствор перманганата калия. Не прекращая нагревания, подожгите выделяющийся газ у конца газоотводной трубки:

Составьте уравнения реакций бромирования этилена, окисления его раствором  $\text{KMnO}_4$  до этиленгликоля и горения этилена. Реакции с бромной водой и раствором перманганата калия являются качественными реакциями на кратные связи.

*Опыт 2. Действие концентрированной серной кислоты на алкены*

В пробирку налейте 0,5 мл жидкого алкена и столько же концентрированной серной кислоты. Содержимое хорошо перемешайте (Осторожно!) и в течение 1–2 минут охладите в стакане со снегом. Смесь разогревается, слой алкена исчезает. Серная кислота взаимодействует с алкенами с образованием алкилсерных кислот:

*Опыт 3. Действие концентрированной азотной кислоты на алкены*

В пробирку к 0,5 мл исследуемого алкена прилейте столько же концентрированной азотной кислоты. Содержимое пробирки осторожно перемешайте в течение минуты и охладите в стакане со снегом. Смесь разогревается и становится бурой. В результате реакции образуется сложная смесь, содержащая смолообразные продукты.

Сделайте вывод о реакционной способности алкенов.

## **Алкины**

*Опыт 1. Получение ацетилена и изучение его свойств*

Работу с ацетиленом необходимо проводить в вытяжном шкафу, так как неочищенный ацетилен, полученный из карбида кальция, содержит неприятно пахнущие примеси.

5. Лабораторные работы

В пробирку поместите кусочек карбида кальция, прилейте несколько капель воды и быстро закройте пробкой с газоотводной трубкой:

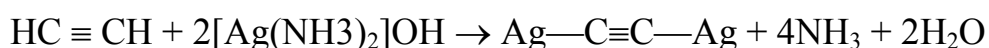
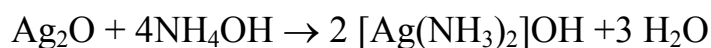
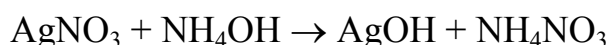


Подожгите ацетилен у конца газоотводной трубки. Что наблюдаете?

Приготовьте две пробирки: в одну из них налейте 1,5–2 см<sup>3</sup> бромной воды, в другую – 1,5–2 см<sup>3</sup> раствора марганцевокислого калия. Пропустите ток ацетилена в каждую из пробирок. Приведите уравнения реакции.

*Образование ацетиленида серебра*

Ток ацетилена пропустите в пробирку с 0,5–1 см<sup>3</sup> аммиачного раствора окиси серебра:



Полученный ацетиленид отфильтруйте и просушите. Положите небольшой кусочек на асбестовую сетку и нагрейте. Что наблюдаете?

Остаток ацетиленида необходимо разрушить действием разбавленной соляной кислоты.

Водородные атомы групп  $\equiv\text{CH}$  могут быть замещены металлами. Это объясняется тем, что атом углерода при тройной связи обладает повышенной электроотрицательностью и электронное облако связи  $\text{C}-\text{H}$  сминуто в сторону атома углерода. Атом водорода становится более положительным и легче отрывается в виде протона.

### ***Контрольные вопросы***

1. Сделайте общий вывод о реакционной способности алканов, алкенов и алкинов. Чем объясняются различия в их свойствах?
2. Выведите структурные формулы теоретически возможных изомеров гексана.
3. Выведите структурные формулы теоретически возможных изомеров октана-4.
4. Напишите уравнение получения бутена из бутилового спирта.
5. Напишите уравнение реакции присоединения воды к ацетилену и метилацетилену, объясните получение разных продуктов реакции.
6. Напишите реакции полимеризации для бутена-1, бутадиена-1,3, ацетилена.

## Лабораторная работа 4

### АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

**Цель работы:** изучить физические и химические свойства ароматических углеводородов; исследовать условия и направление протекания реакций замещения.

**Задачи:** охарактеризовать физические свойства бензола и толуола; исследовать химическую активность аренов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения аренов и их электронного строения; установить особенности протекания реакций замещения в незамещенных и замещенных аренах; сравнить химическую активность аренов, алкинов, алкенов и алканов.

#### Краткие теоретические сведения

Несмотря на формальную ненасыщенность, бензол проявляет химические свойства, характерные для предельных углеводородов, т. е. вступает в реакции замещения и устойчив в реакциях присоединения и окисления. Молекула бензола симметрична, и все шесть атомов углерода совершенно равноценны. Поэтому в реакциях электрофильного замещения электрофильная частица может атаковать с равной вероятностью любой из шести атомов углерода. Замещение водорода в бензольном ядре, если там уже имеется заместитель, зависит от природы заместителя.

#### Реактивы и оборудование:

бензол	дистиллированная вода
толуол	пробирки
ксилол	штативы
этиловый спирт	водяная баня
диэтиловый эфир	стеклянные палочки
нитробензол	спиртовки
бромная вода	стаканы на 50 мл
раствор $\text{KMnO}_4$ , 2 %	стакан со льдом
раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 н	спички
железные опилки	резиновые пробки
конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$	фильтровальная бумага
конц. $\text{HNO}_3$	термометр
растительное масло	

## Ход работы

### *Опыт 1. Свойства бензола*

#### *Растворимость бензола в различных растворителях*

В три пробирки поместите по 1 мл бензола. В одну пробирку добавьте 2 мл воды, в другую – 2 мл спирта, в третью – 2 мл диэтилового эфира. Содержимое пробирок тщательно взболтайте. Отметьте характер растворения бензола в различных растворителях.

#### *Бензол как растворитель*

В одну пробирку налейте 1 мл бензола, в другую – 1 мл воды. В пробирки поместите по несколько капель растительного масла. Перемешайте содержимое пробирок. Что наблюдаете? На лист фильтровальной бумаги нанесите каплю чистого бензола и рядом каплю раствора жира в бензоле. Что остается на бумаге после высыхания капель?

#### *Действие бромной воды на бензол*

В пробирку поместите 0,5 мл бромной воды и 1 мл бензола. Содержимое энергично взболтайте. Объясните причину наблюдаемого явления.

#### *Действие марганцевокислого калия*

В пробирку поместите 3 мл воды, 1 мл раствора перманганата калия и 2 мл раствора серной кислоты. К полученному раствору добавьте 1 мл бензола и встряхните содержимое пробирки. Отметьте отношение бензола к окислителям.

#### *Температура замерзания бензола*

В стакан с холодной водой и льдом опустите одновременно две пробирки.

В одной пробирке содержится 5 мл безводного бензола и термометр, в другой – 5 мл воды. Охлаждающая смесь должна иметь температуру 0 °С. Какая жидкость кристаллизуется при охлаждении? Что с ней происходит при комнатной температуре?

#### *Горение бензола*

Каплю бензола на стеклянной палочке внесите в пламя спиртовки. Бензол воспламеняется и горит сильно коптящим пламенем. Сравните с горением метана.

### *Опыт 2. Окисление гомологов бензола*

В две пробирки поместите по 3 мл воды, 1 мл раствора перманганата калия и 2 мл раствора серной кислоты. Затем в одну из них добавьте 1 мл толуола, а в другую – 1 мл ксилола. Пробирки закройте пробками и энергично встряхивайте в течение 1–2 минут. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций окисления толуола и ксилола.

### *Опыт 3. Влияние катализаторов на ход бромирования ароматических углеводородов*

Опыт проводят параллельно с бензолом и толуолом.



В две сухие пробирки налейте по 2 мл исследуемого углеводорода и 0,5 мл бромной воды. В одну пробирку добавьте немного железных опилок, во вторую катализатор не добавляйте. Смеси, содержащие толуол, оставьте при комнатной температуре, часто взбалтывая их. Смеси, содержащие бензол, встряхните и нагрейте на водяной бане, а затем пробирки также поставьте в штатив. Наблюдайте различия в скорости и интенсивности изменения окраски бромной воды. Отметьте, какой из двух углеводородов бромится быстрее и как влияет катализатор на скорость бромирования.

Напишите уравнения реакций бромирования бензола и толуола.

Сравните химическую активность ароматических, предельных и непредельных углеводородов.

*Опыт 4. Взаимодействие ароматических углеводородов с концентрированной азотной кислотой*

*Получение нитробензола*

В сухую пробирку поместите 2 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной серной кислоты. Полученную нитрующую смесь охладите, затем прилейте 1 мл бензола. Пробирку поместите в водяную баню, нагрейте до 50–55 °С и выдержите 2–3 минуты при постоянном встряхивании. После этого вылейте реакционную смесь в заранее приготовленную пробирку с холодной водой. На дно опускается капля тяжелого, чуть желтоватого нитробензола, имеющего характерный запах горького миндаля.

Напишите уравнение реакции получения нитробензола.

*Получение нитротолуола*

В пробирке приготовьте нитрующую смесь из 2 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной серной кислоты. Затем добавьте в нее 1 мл толуола. Содержимое пробирки энергично встряхните (Осторожно!) и через 1–2 минут реакционную смесь вылейте в пробирку с водой. Отметьте образование продукта реакции нитрования.

Напишите уравнение реакции нитрования толуола.

*Получение динитробензола*

В пробирку поместите 2 мл азотной кислоты и 3 мл серной кислоты. К горячей нитрующей смеси прилейте 1 мл нитробензола и нагрейте в кипящей бане при постоянном взбалтывании 4–5 минут. Затем реакционную смесь охладите и вылейте в стаканчик с холодной водой. Динитробензол вначале выпадает в виде тяжелого масла, а затем быстро переходит в кристаллическое состояние.

Напишите уравнение реакции нитрования нитробензола.

Объясните, в каком случае реакция нитрования идет быстрее и почему.

### Контрольные вопросы

1. Назовите признаки ароматичной системы
2. Почему для бензола наиболее характерны реакции замещения?
3. Как протекают реакции замещения в бензольном кольце в зависимости от уже имеющегося заместителя?
4. При каких условиях бензол способен вступать в реакции присоединения?
5. Напишите механизм реакции электрофильного замещения на примере реакции нитрования бензола.

## Лабораторная работа 5

### КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Цель работы:** изучить и систематизировать знания по теме «Кислородсодержащие органические соединения».

**Задачи:** охарактеризовать физические свойства спиртов, эфиров, фенолов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот; исследовать их химическую активность в реакциях замещения, окисления; установить взаимосвязь химического поведения кислородсодержащих углеводов с их электронным строением; сравнить особенности химического поведения различных кислородсодержащих углеводов.

### Краткие теоретические сведения

Существует огромное число органических соединений, в состав которых наряду с углеродом и водородом входит кислород (рис. 8). Атом кислорода содержится в различных функциональных группах, тем самым определяя принадлежность соединения к конкретному классу.

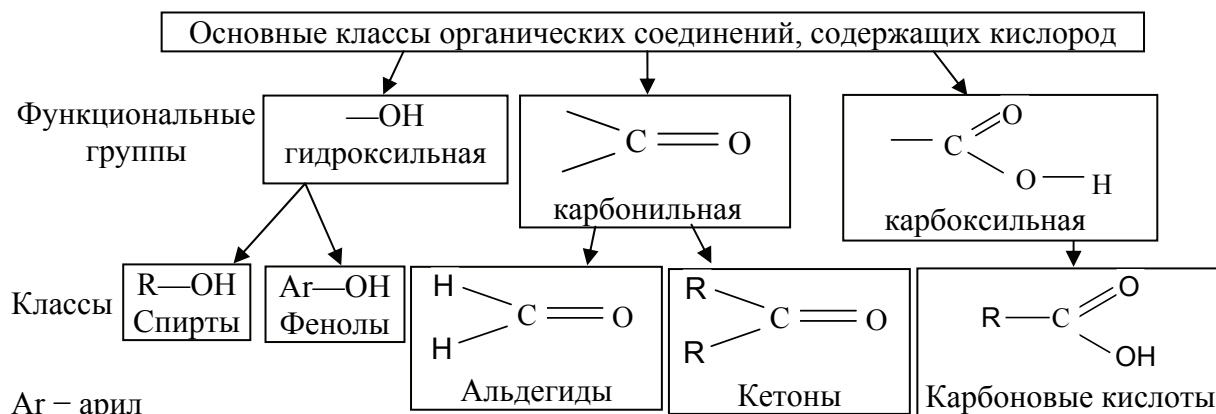


Рис. 8. Основные классы органических соединений, содержащих кислород

Наличие той или иной функциональной группы обуславливает химические свойства органических соединений.

**Реактивы и оборудование:**

этиловый спирт	пробирки
пропиловый спирт	пинцеты
бутиловый спирт	спички
изоамиловый спирт	держатели
глицерин	стаканы
сульфат меди $\text{CuSO}_4$	газоотводные трубки
фенолфталеин, 1%-ный раствор в спирте	спиртовки
медная проволока	уксусный альдегид
дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , кристаллический	ацетон
сульфат меди $\text{CuSO}_4$ , 2%-ный раствор	аммиачный р-р $\text{Ag}(\text{NO}_3)$
серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к})$	нитропруссид
перманганат калия $\text{KMnO}_4$ , 1%-ный раствор	$\text{CH}_3\text{COOH}$ , р-р
дистиллированная вода	$\text{HCOOH}$ , р-р
фенол	щавелевая к-та
пирокатехин	индикаторная бумага
резорцин	гидрохинон нафтол
гидрокарбонат натрия $\text{NaHCO}_3$ , раствор	бромная вода
карбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2 н раствор	

**Ход работы**

**Предельные одноатомные спирты**

*Опыт 1. Сравнение растворимости спиртов в воде*

В четыре пробирки налейте по 3 мл воды и добавьте в них по 1 мл этилового, пропилового, бутилового и изоамилового спиртов. Пробирки встряхните и дайте отстояться. Сделайте вывод о растворимости спиртов в воде. Объясните влияние строения радикала на растворимость спиртов в воде.

*Опыт 2. Окисление спиртов*

*Окисление этилового спирта оксидом меди*

В сухую пробирку поместите 1–2 мл этилового спирта. Спираль из медной проволоки нагрейте в пламени горелки до появления черного налета оксида меди. Горячую спираль опустите в пробирку с этиловым спиртом. Спирт бурно вскипает, появляется характерный запах уксусного альдегида (запах зеленых яблок), а медная спираль становится розовой вследствие восстановления оксида меди.

*Окисление изоамилового спирта хромовой смесью*

В смесь, состоящую из 6 капель концентрированной серной кислоты и 3 капель изоамилового спирта, внесите 0,5 г измельченного дихромата

## 5. Лабораторные работы

калия  $K_2Cr_2O_7$ . Встряхните смесь, поставьте пробирку в штатив и добавьте 0,5 мл воды (**Осторожно! Смесь сильно разогревается**). Цвет раствора меняется с оранжевого на зеленый, одновременно ощущается сладковатый запах изовалерианового альдегида. Далее появляется неприятный запах изовалериановой кислоты (запах испорченного сыра).

Объясните результаты опытов. Приведите уравнения реакций окисления этилового и изоамилового спирта.

*Опыт 3. Качественная реакция многоатомных спиртов. Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди*

Налейте в пробирку 2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и 0,5 мл раствора сульфата меди. К образовавшемуся студенистому осадку голубого цвета добавьте 0,5 мл глицерина и встряхните пробирку.

Отметьте происходящие изменения и объясните их. Напишите уравнения реакций.

### Фенолы

*Опыт 1. Взаимодействие фенолов с хлоридом железа(III)*

Приготовьте по 2 мл водных растворов фенола, пирокатехина, резорцина, гидрохинона. В каждую пробирку добавьте несколько капель раствора хлорида железа (III).

Раствор пирокатехина окрашивается в изумрудно-зеленый цвет, растворы фенола и резорцина – в фиолетовый. Раствор гидрохинона сначала зеленеет, затем буреет и при стоянии из него выпадают красивые темно-зеленые игольчатые кристаллы хингидрона.

*Опыт 2. Окисление фенола*

К 1 мл водного раствора фенола добавьте 1 мл раствора карбоната натрия. Затем при встряхивании прилейте по каплям раствор перманганата калия. Раствор обесцвечивается и выпадает бурый осадок.

Объясните изменение окраски.

### Альдегиды и кетоны

*Опыт 1. Реакция окисления альдегидов (реакция серебряного зеркала)*

В чистую пробирку налейте 1–2 см<sup>3</sup> азотнокислого серебра и добавьте 1–2 см<sup>3</sup> раствора аммиака (до полного растворения гидроксида серебра). К полученному раствору добавьте 1–2 см<sup>3</sup> формалина и нагрейте на кипящей водяной бане. Приведите уравнения реакции.

*Опыт 2. Цветная реакция на ацетон*

В маленькую пробирку внесите 1 каплю раствора нитропруссиды натрия, 5 капель воды, 1 каплю ацетона. При добавлении 1 капли раствора гидроксида натрия смесь окрашивается в красный цвет, который при добавлении 1 капли раствора уксусной кислоты  $CH_3COOH$  принимает вишнево-красный оттенок.

*Опыт 3. Альдольно-кетоновая конденсация уксусного альдегида*

В пробирку поместите 0,5 мл уксусного альдегида и 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Осторожно нагрейте содержимое пробирки до кипения. Жидкость постепенно приобретает резкий запах, желтеет и буреет, на дне пробирки выделяется полужидкая «альдегидная смола». Приведите уравнение реакции.

**Карбоновые кислоты**

*Опыт 1. Определение кислых свойств карбоновых кислот по индикатору*

В три пробирки отдельно налейте раствор уксусной, муравьиной и щавелевой кислот. Во все пробирки добавьте по полоске универсальной индикаторной бумаги. Сравните действия этих кислот на универсальную индикаторную бумагу. Сделайте выводы.

*Опыт 2. Получение сложных эфиров*

В пробирку поместите 2 мл этилового спирта, 2 мл ледяной уксусной кислоты, 0,5 мл концентрированной серной кислоты (катализатор). Закройте пробирку газоотводной трубкой и закрепите пробирку в лапке штатива. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку-приемник под насыщенный раствор хлорида натрия. Медленно нагревайте пробирку над пламенем спиртовки до расслаивания жидкости в приемнике. Приведите уравнения реакции, объясните роль серной кислоты как катализатора реакции этерификации.

**Контрольные вопросы**

1. Выведите формулы строения теоретически возможных изомеров пентанола и назовите по международной номенклатуре (ИЮПАК). Укажите первичные, вторичные и третичные спирты.

2. Напишите уравнения реакции окисления всех изомеров бутилового спирта, назовите полученные продукты по ИЮПАК.

3. Расскажите о промышленном использовании реакции адольной конденсации. Напишите уравнение реакции адольной конденсации муравьиного альдегида.

4. Объясните особенности строения и свойств муравьиной кислоты.

5. Распределите в порядке усиления кислотных свойств кислоты: муравьиная, валериановая, стеариновая, уксусная, пропионовая.

6. Напишите уравнения следующих превращений:

а) 1-хлорбутан → бутанол-2

б) 2-бром-3-метилпентан → 3-метилпентанол-3

## Лабораторная работа 6

### АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Цель работы:** ознакомиться с химическими свойствами азотсодержащих органических соединений; развить умение обобщать и анализировать.

**Задачи:** получить первичные амины различными методами; исследовать основные свойства аминов; установить взаимосвязь химического поведения аминов и их строения; провести качественную реакцию на первичные амины.

#### Краткие теоретические сведения

Как и аммиак, в водных растворах амины проявляют свойства оснований. Щелочную реакцию растворов аминов можно обнаружить при помощи индикаторов. Амины, имеющие, по крайней мере, один атом водорода у атома азота, обладают слабыми кислотными свойствами. Кислотность проявляется в реакциях аминов с активными металлами с образованием амидов в ряду: «аммиак – первичный амин – вторичный амин».

#### Реактивы и оборудование

ацетамид, кристаллический	пробирки
этиловый спирт	пинцеты
металлический натрий гипобромит натрия NaOBr	спиртовки
лакмус	спички
нитрит натрия $\text{NaNO}_2$ , 1н раствор	держатели
соляная кислота, 2н раствор	газоотводные трубки
дистиллированная вода	фильтровальная бумага

#### Ход работы

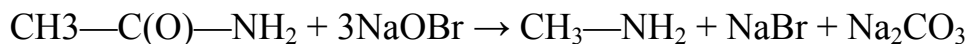
##### *Опыт 1. Получение этиламина из ацетамида*

В пробирке растворите 0,5 г ацетамида в 5 мл этилового спирта. Внесите 2–3 кусочка металлического натрия (размером с небольшую горошину), отжатые в фильтровальной бумаге, и быстро закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Конец этой трубки погрузите до дна пробирки-приемника, в которой находится 2 мл этилового спирта. Реакцию ведите до полного растворения металлического натрия. Полученный спиртовой раствор этиламина используйте в опытах 3 и 4. Напишите уравнения реакций этилового спирта с натрием, восстановления ацетамида водородом.

##### *Опыт 2. Получение метиламина из ацетамида*

В пробирку с газоотводной трубкой поместите 1 г ацетамида и 2 мл бромноватистой щелочи. Смесь нагрейте на спиртовке, поместив конец газо-

отводной трубки в пробирку-приемник с 2 мл воды. При кипячении смеси в пробирке образуется метиламин, который поглощается водой в приемнике. Реакция получения метиламина протекает по схеме:



Водный раствор метиламина используйте в опытах 3 и 4.

*Опыт 3. Щелочная реакция аминов*

К части (1 мл) этиламина или метиламина добавьте воду и несколько капель лакмуса. Объясните изменение окраски. Напишите уравнения реакций.

*Опыт 4. Реакция первичного амина с азотистой кислотой*

В пробирку с раствором амина (1 мл) добавьте несколько капель раствора нитрита натрия и несколько капель соляной кислоты (2 н). Наблюдайте выделение пузырьков молекулярного азота и образование спирта. Напишите схему реакции первичного амина с азотистой кислотой.

**Контрольные вопросы**

1. Предложите схему синтеза 4-аминобутена-1 из пропилена.
2. Приведите классификацию аминов. Напишите все возможные структурные формулы изомерных аминов состава  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ . Дайте им названия.
3. Расположите амины в порядке увеличения основности: анилин, дифениламин, п-фенилендиамин.
4. При проведении реакции диазотирования п-амино-N,N-диметиланилина вместо трех эквивалентов соляной кислоты было добавлено два эквивалента. Как повлияет это на выход соли диазония? Приведите уравнение диазотирования данного амина. Что является диазотирующим агентом при стандартном методе проведения реакции диазотирования?
5. Из 2-пентанола «синтезируйте» 2-аминопентан.
6. Приведите схему синтеза 1,3,5-тринитробензола из толуола.



---

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сыркин, А. М. Основы химии нефти и газа : учеб. пособие / А. М. Сыркин, Э. М. Мовсумзаде. – Уфа, из-во УГНТУ, 2002. – 108 с.
2. Орловская, Н. Ф. Органическая химия топлив. Углеводороды : учеб. пособие / Н. Ф. Орловская. – КГТУ, 2005. – 20 с.
3. Родина, Т. А. Органическая химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А. Т. Родина. – Благовещенск, 2013. – 53 с.
4. Артеменко, А. И. Органическая химия : учебник / А. И. Артеменко. – М. : Высш. шк., 2002. – 559 с.
5. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии : учеб. пособие / Б. Д. Березин. – М. : Высш. шк., 2001. – 768 с.
6. Грандберг, И. И. Органическая химия: учеб. пособие / И. И. Грандберг. – М. : Дрофа, 2002. – 672 с.

Учебное издание

**Ковалева** Мария Александровна  
**Шрам** Вячеслав Геннадьевич  
**Кравцова** Екатерина Геннадьевна  
**Лысянников** Алексей Васильевич  
**Виниченко** Татьяна Николаевна

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТОПЛИВ**

Учебное пособие

Редактор *Я. Н. Лысь*  
Компьютерная верстка *Н. Г. Дербенёвой*

Подписано в печать 08.09.2016. Печать плоская. Формат 60×84/16  
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 7,25. Тираж 100 экз. Заказ № 283

Библиотечно-издательский комплекс  
Сибирского федерального университета  
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а  
Тел. (391) 206-26-67; <http://bik.sfu-kras.ru>  
E-mail: [publishing\\_house@sfu-kras.ru](mailto:publishing_house@sfu-kras.ru)