

# Углеводородные и гетероатомные компоненты нефти и методы их исследования 5 курс

## Тема 1. Строение, стереохимия и свойства циклоалканов (алициклов).

Строение, номенклатура, и изомерия алициклических соединений. Основные стереохимические понятия и общие принципы стереохимической номенклатуры циклоалканов и их производных. Конформационный анализ карбоциклов; основные виды напряжений в карбоциклах. Конформационная энергия заместителей. Энтропийный фактор. Связь реакционной способности со стереохимическими особенностями карбоциклов. *Малые циклы.* Циклопропан. Электронное строение. Методы синтеза циклопропанов. Реакции Михаэля, Густавсона-Фрейнда, Перкина, Кулинковича, Кижнера, Кори-Чайковского,  $\gamma$ -элиминирование галоалкилборанов. Карбены: строение, реакционная способность, методы генерирования. Стереохимические особенности присоединения карбенов. Методы синтеза циклобутанов. Синтезы на основе дитиолана. Синтезы на основе кетена и diazometana. Ацилоиновая конденсация. Пиролиз гидразонов. Реакция Чугаева. Перегруппировка Демьянова. Циклопропены и циклобутadiены, строение, методы получения и свойства. *Обычные циклы.* Методы синтеза. Реакции Назарова, Дикмана, Торпа. циклизация сложных эфиров  $\alpha, \beta$ -непредельных карбоновых кислот. Синтезы на основе бицикло[2.2.1]гептанов. Общие понятия о согласованных реакциях, основные типы перициклических реакций: электроциклические реакции, циклоприсоединение, сигматропные перегруппировки. Термические и фотохимические электроциклические реакции:  $2\pi$ -системы,  $4\pi$ -системы,  $6\pi$ -системы. Реакции циклоприсоединения: димеризация олефинов ( $2+2$  циклоприсоединение), реакция Дильса-Альдера ( $4+2$  циклоприсоединение). Сигматропные перегруппировки: перегруппировки Коупа, Кляйзена, винилциклопропановая перегруппировка. Общее правило Вудворда-Гофмана для перециклических реакций. *Средние циклы.* Особенности строения и химические свойства средних циклов. Конформационный анализ средних циклов. Методы синтеза средних циклов. Пиролиз ториевых солей, реакция МакМурри, реакция метатезиса, специальные методы (синтезы Реппе, Циглера, синтез карбоциклов C9 и C10). Трансаннулярные реакции. Валентная таутомерия. Химические особенности циклооктатетраена. Бульвален.

## Тема 2. Поли- и макроциклические соединения.

Основные типы би- и полициклических углеводородов. Методы получения и стереохимия спиранов и конденсированных бициклов (гидриндан, декалины, стероиды). Синтез и свойства мостиковых углеводородов. Углеводороды ряда бицикло[2.2.1]гептана: стереохимия, особенности химических свойств, правило Бредта. Перегруппировка Вагнера-Меервейна, перегруппировки норборнильных катионов, анхимерное содействие. Понятие о неклассическом ионе карбония. Биопривилегированные молекулы: камфора и  $\alpha$ -пироны. Использование биовозобновляемых соединений в органическом синтезе. *Адамантан.* Природные источники, методы получения, особенности строения и свойства. Адамантильные катионы. Перегруппировки производных адамантана: изомеризация в гомоадамантановый скелет, изомеризация 2-арил-2-адамананолов. Методы получения моно- и полизамещенных адамантанов. Практическое применение производных адамантана в катализе, в синтезе полимеров, нано- и пористых материалов, материалов для нелинейной оптики. Фармакологические препараты на основе адамантана. *Макроциклические соединения.* Основные типы макроциклических соединений: краун-эфиры, циклодекстрины, каликсарены, резоцинарены, кукурбитурилы. Химия

каликсаренов. Номенклатура и методы синтеза каликсаренов. Физико-химические и конформационные особенности каликсаренов. Химические свойства каликсаренов: модификация "нижнего" и "верхнего" ободов молекулы. Супрамолекулярная химия каликсаренов. Синтез на основе каликсаренов политопных молекулярных рецепторов, использование каликсаренов в катализе, экстракции радиоактивных отходов, медицине.

### **Тема 3. Гетероатомные соединения нефти и их роль в нефтепереработке. Химические основы десульфуризации**

Гетероатомные соединения нефти. Кислородсодержащие соединения, азотсодержащие соединения, их происхождение. Асфальтосмолистые вещества, металлсодержащие соединения. Порфирины. Сернистые соединения нефтей. Сера в углеводородном сырье, сера в нефти и в нефтяных фракциях, нормы по содержанию серы во фракциях нефти, аналитические методы определения серы в углеводородном сырье. Сернистые соединения в природе. Обзор методов удаления сернистых соединений. Очистка от сероводорода. Каталитическая гидроочистка. Каталитическая гидродесульфуризация. Окислительные и экстрактивные методы обессеривания. Перспективные методы обессеривания

### **Тема 4. Химия основных классов сернистых соединений нефти. Соединения серы в составе современных материалов**

Химия тиолов. Элементарная сера, её реакции с углеводородами. Тиолы, их содержание в нефтях. Физические свойства тиолов. Методы получения тиолов. Химические свойства тиолов. Окисление тиолов. Окислительное присоединение тиолов. Органические дисульфиды. Общие свойства, нахождение в природе, методы получения. Химические свойства: реакции по связи S-S (радикальные, электрофильные, нуклеофильные). Тиолсульфонаты, производные сульфеновой, сульфиновой и сульфоновой кислот. Сульфиды, нахождение в природе, содержание в различных фракциях нефтеперегонки. Классы нефтяных сульфидов. Получение сульфидов. Химические свойства сульфидов. Реакции по атому серы: окисление, алкилирование, комплексообразование. Роль сульфидов в топливах и маслах. Сульфоксиды. Строение и свойства. Методы получения сульфоксидов. Получение хиральных сульфоксидов. Реакции сульфоксидов. Сульфоксиды как нуклеофилы. Перегруппировка Пуммерера. Серосодержащие гетероциклические соединения. Тиофен и его производные. Электрофильное присоединение, металлизирование. Конденсация тиофенов. Ионное гидрирование тиофенов. Бензотиофены и их производные. Сульфоны, строение, методы получения и свойства. S-катионоидные реагенты, илиды серы, получение. Свойства и применение в органическом синтезе. Серо- и азотсодержащие, в том числе гетероциклические, соединения в составе современных материалов. Органические полупроводники. Полупроводники на основе переноса заряда, переноса электрона. Использование серосодержащих соединений в перспективных преобразователях электричество-свет (фотофольтаика), а также перспективных магнитных материалах. Сенсорные материалы на основе тиа-и оксатиакраун эфиров и тиофенов. Серосодержащие соединения в качестве лигандов для современных каталитических систем.

#### **Основная литература**

1. Материалы лекций
2. Э. Илиел. Основы стереохимии. М.: Бином. Лаб. Знаний. **2005**.
3. В. М. Потапов. Стереохимия. М.: Химия. **1988**.
4. Т. Джилкрист, Р. Сторр. Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир. **1976**.
5. Bohmer V. Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities // *Angev. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 713-745.

6. Fort R. C., Schleyer P.v.R. Adamantane: Consequences of the Diamondoid Structure. // *Chem. Rev.* **1964**, 64(3), 277-300.
7. Money T. Camphor: a chiral starting material in natural product synthesis // *Nat. Prod. Rep.* **1985**, 2, 253.
8. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы. Новосибирск: Наука. 1998.
9. Получение и свойства органических соединений серы, под. ред. Л.И. Беленького, М., Химия, 1998
10. T. Eicher, S. Hauptmann *The Chemistry of Heterocycles Wiley-VCH*, 2003
11. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций.
12. Джилкрист. Химия гетероциклических соединений. М. 1996
13. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор). *Российский химический журнал*, 2008, № 4, с. 32-40
14. Программа для квантовохимических расчётов PC Games <http://www.msg.chem.iastate.edu/index.html>
15. Тематический номер журнала *ChemicalReviews* Вып. 11, том 110, 2010 <http://pubs.acs.org/toc/chreay/110/11>

Публикации в журналах «Нефтехимия» и «Журнал органической химии» за 2000-2022 гг.

**Авторы программы:** Доктор химических наук, профессор **Анисимов Александр Владимирович**, кафедра химии нефти и органического катализа, [sulfur45@mail.ru](mailto:sulfur45@mail.ru), тел.(495)-939-1227.

Доктор химических наук, профессор **Ковалев Владимир Васильевич**, кафедра химии нефти и органического катализа, [kovalev@petrol.chem.msu.ru](mailto:kovalev@petrol.chem.msu.ru), тел. 8(495)-939-1302