

Содержание

	стр.
Введение.....	2
Теория строения А.М. Бутлерова.....	3
Элементы теории строения органических соединений.	5
Предельные углеводороды (алканы, парафины).....	15
Непредельные углеводороды (алкены, олефины).....	21
Диеновые углеводороды (алкадиены).....	24
Ацетиленовые углеводороды (алкины).....	35
Моно – и полигалогенопроизводные углеводороды.....	37
Одно –и многоатомные спирты.....	40
Альдегиды и кетоны.....	49
Карбоновые кислоты.....	53
Азотсодержащие органические соединения	
Нитросоединения.....	62
Амины.....	64
Нитрилы и изонитрилы.....	65
Соединения с смешанными функциями	
Оксикислоты.....	67
Альдегидо и кето кислоты (оксокислоты).....	70
Аминокислоты.....	72
Простые и сложные эфиры.....	73
Сложные эфиры	
Сложные эфиры неорганических кислот.....	75
Тиоспирты (меркаптаны), тиоэфиры.....	77
Карбоциклические соединения	
Алициклические соединения (нафтены).....	82
Ароматические соединения	
Ароматические углеводороды.....	89
Производные ароматических углеводородов.....	92
Ароматические сульфокислоты.....	97
Ароматические нитросоединения.....	98
Ароматические оксисоединения.....	102
Ароматические спирты.....	106
Ароматические карбоновые кислоты.....	107
Ароматические амины.....	109
Кремнийорганические соединения.....	111

Введение

Настоящее пособие представляет собой краткий, адаптированный к специфике студентов, обучающихся по специальностям МГТУ ГА круг вопросов и излагает материал, позволяющий молодым специалистам, работающим в различных областях обслуживания и ремонта авиатехники, а также обеспечения ее безопасной эксплуатации свободно ориентироваться в широком круге задач своей профессиональной деятельности, технически грамотно изучать и применять на практике нормативные и руководящие документы, регламентирующие повседневные задачи обеспечения летной безопасности воздушных судов и комплекса наземного обслуживания и ремонта, а также давать грамотные задания специалистам-химикам, и четко понимать и объективно оценивать полученные технические заключения в ходе расследования авиационных происшествий, позволяя делать адекватные выводы по принятию мер, обеспечивающих качественную и безопасную эксплуатацию подведомственной техники.

Данный курс, являясь теоретической базой, помогает молодым специалистам свободно ориентироваться в специальных вопросах эффективного применения горюче-смазочных материалов с учетом их физико-химических и эксплуатационных свойств в рамках требований нормативной документации.

Современное воздушное судно, отвечающее международным требованиям по безопасной и экономически эффективной эксплуатации, а также комплекса его наземного обслуживания, являются яркой иллюстрацией возможностей и достижений химической технологии во многих областях органической химии (нефтепереработке, производству ГСМ, полимеров, пластических масс, специальных композиционных материалов различного назначения, и др.). Достаточно упомянуть, что энергоносителем во всех видах двигателей воздушных судов как поршневых, так и газотурбинных, а также всей наземной автомобильной техники являются различные типы топлив (авиационный и автомобильный бензин и керосин, дизельное топливо), представляющие собой специально выделенные фракции нефти, прошедшие необходимую обработку, для придания им необходимых эксплуатационных характеристик, сформулированных в ГОСТах на каждый вид товарной продукции.

В авиастроении широко применяются синтетические и композитные материалы, специальные органические жидкости, полученные в результате процессов синтеза и специальных методов переработки углеводородного сырья и иных органических продуктов (гидрожидкости типа НГЖ-5у, антиводокристаллизационные жидкости, антифризы, различные типы функциональных присадок к топливам, маслам и смазкам и т.д.).

В пособии изложены основные темы курса органической химии, которые помогут студенту при подготовке к экзаменам, но не заменяют классического учебника органической химии и других методических пособий, а является лишь частью единого комплекса учебно-методической литературы, разработанной для учебной подготовки студентов по специальности 33.05.00.

Теория химического строения А.М. Бутлерова

Основным элементом, входящим в состав органических соединений, является углерод. Поэтому А.М. Бутлеров определил органическую химию, как *химию соединений углерода*. Однако существуют простые вещества, содержащие углерод (CO ; CO_2 ; CS_2), соли синильной кислоты и др., которые относят к неорганическим веществам и изучают в курсе общей и неорганической химии. Учитывая это, более точно органическую химию следует определять, как химию углеводородов и их производных, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

В 60-х годах 19 века, исходя из материалистических представлений о их реальном строении А.М. Бутлеров (1828-1886 гг) впервые создал теорию химического строения органических соединений. Основная идея этой теории сформулирована им в 1861 г в статье «О химическом строении вещества».

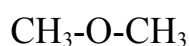
Сущность этой теории можно кратко сформулировать в виде таких положений.

1. Атомы, входящие в состав молекул органических веществ, не находятся в беспорядочном состоянии, а соединены между собой в определенной последовательности химическими связями (согласно валентности этих атомов). Последовательность соединения молекул атомов в молекуле А.М. Бутлеров назвал химическим строением.
2. От строения молекул, т.е. от того, в каком порядке соединены между собой атомы в молекуле, зависят свойства вещества.
3. Зная свойства вещества, можно установить его строение, и наоборот, химическое строение органического соединения может многое сказать о его свойствах.
4. Химические свойства атомов и атомных группировок не являются постоянными, а зависят от других атомов (атомных групп), находящихся в молекуле. При этом наиболее сильное влияние атомов наблюдается в случае, если они связаны друг с другом непосредственно.
5. Строение молекулы можно выразить при помощи структурной формулы, которая для данного вещества является единственной.

Теория химического строения дала возможность объяснить явление **изомерии**. Например, одной и той же молекулярной формуле $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ могут соответствовать два различных по строению вещества – этиловый спирт (этанол) и диметиловый эфир:



этанол



диметиловый эфир

Следовательно, этанол и диметиловый эфир - *изомеры*. Они имеют различное химическое строение при одном и том же составе и молекулярной массе. Различное химическое строение и различные свойства этих

соединений. Так, этанол при обычных условиях реагирует с металлическим натрием и кислотами, а диметиловый эфир таких реакций не дает.

В процессе создания теории строения А.М. Бутлеров пришел к мысли, что органические соединения должны иметь пространственное строение. Это было вызвано прежде всего тем, что некоторые случаи изомерии (геометрическая и оптическая) трудно было объяснить с точки зрения плоскостного строения молекул.

Смелая догадка гениального химика вскоре была подтверждена. В 1874 г. голландский химик Вант Гофф и француз Бель независимо друг от друга высказали идею, согласно которой четыре валентности атома углерода (если представить, что сам углерод находится в центре) направлены в пространстве к четырем углам тетраэдра. Эта идея открыла одну из тайн природы; в качестве основного геометрического элемента для органической химии она избрала тетраэдр. Таким образом, теория строения А.М. Бутлерова дополнилась теорией о пространственном расположении атомов в молекуле, которая легла в основу новой науки – стереохимии.

Значение теории химического строения А.М. Бутлерова исключительно велико. Благодаря этой теории стало возможным предсказать основные свойства органических соединений, предвидеть пути их направленного синтеза. Теория химического строения впервые позволила химикам взглянуть на молекулу как на систему, в которой существует строгий порядок химической связи между атомами.

Факторы, определяющие реакционную способность молекул.

Способность органических молекул к тем или иным типам превращений определяется распределением и подвижностью электронов.

Распределение и подвижность электронов зависят:

- 1. от постоянной поляризации связей;**
- 2. От поляризуемости связей;**
- 3. от сопряжения;**
- 4. от сверхсопряжения.**

В молекулах с разными атомами электронная плотность больше у атома, обладающего большим сродством к электрону, следствием чего

+ δ - δ

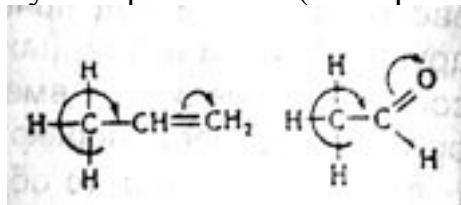
$\text{H}_3\text{C} : \text{Cl}$ является у таких молекул дипольным моментом. Поляризация какой либо одной связи в сложной молекуле оказывает влияние на состояние соседних связей. Дипольный момент индуцирует в них также дипольные моменты значительно меньшей величины. Смещение электронной плотности проявляется в особенностях реакции соединения.

Способность к перераспределению электронной плотности в момент реакции под влиянием различных факторов называется **поляризуемостью**.

В молекулах с несколькими двойными связями строение и свойства электронной оболочки в значительной степени зависят от взаимного расположения двойных связей. Молекулы с чередующимися простыми и двойными связями называются системами с **сопряженными** связями. Их особенностью является передача эффекта заместителя через цепь сопряжения на значительные расстояния.

Если непосредственно с насыщенной группой связана водородсодержащая группа, подобная метилу, то имеет место особый тип сопряжения, называемый **сверхсопряжением**. Атомы водорода радикала, связанного с ненасыщенной группой, являются активированными (протонизированными): электронная плотность связи С-Н смещена в сторону двойной связи.

Агенты, которые, участвуют в реакции и отдают свою электронную пару для образования связи с атомами других молекул, называются нуклеофильными (электронодонорными) агентами.



Современные воззрения по строению органических соединений базируются на основе теории строения атома и химических связей.

Элементы теории строения органических соединений.

В 1926 г Эрвином Шредингером предложена система расчета атомных структур, исходя из волновых свойств частицы (электрона). Общий вид уравнения:

$$H\psi = E\psi$$

H – оператор Гамильтона, выражающий в общем виде кинетическую и потенциальную энергию системы;

ψ - волновая функция $\psi(n, l, m)$; E – числовое значение энергии системы для любого значения (n, l, m) .

Решение уравнения для атома водорода позволяет получить волновые функции общего вида:

$$\psi_{n,l,m} = [N] [R_{n,l}(r)] [\Phi_{l,m}(x/r; y/r; z/r)]$$

Первый член решения [N] – постоянная нормировки фиксирует наличие электрона, т.е. утверждает, что вероятность нахождения электрона где-нибудь в пространстве равна единице;

Второй член $[R_{n,l}]$ представляет собой радиальную часть волновой функции, квадрат которой определяет вероятность размещения на некотором расстоянии от ядра, а квантовое число (n) определяет среднее расстояние электрона от ядра, а орбитальное число (L) определяет момент количества движения электрона. Решение может быть получено только при условии $n=1, 2, 3, 4, \dots$ и $L=0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$. В многоэлектронных атомах состояние электрона, характеризующееся различными значениями L, принято называть энергетическими подуровнями.

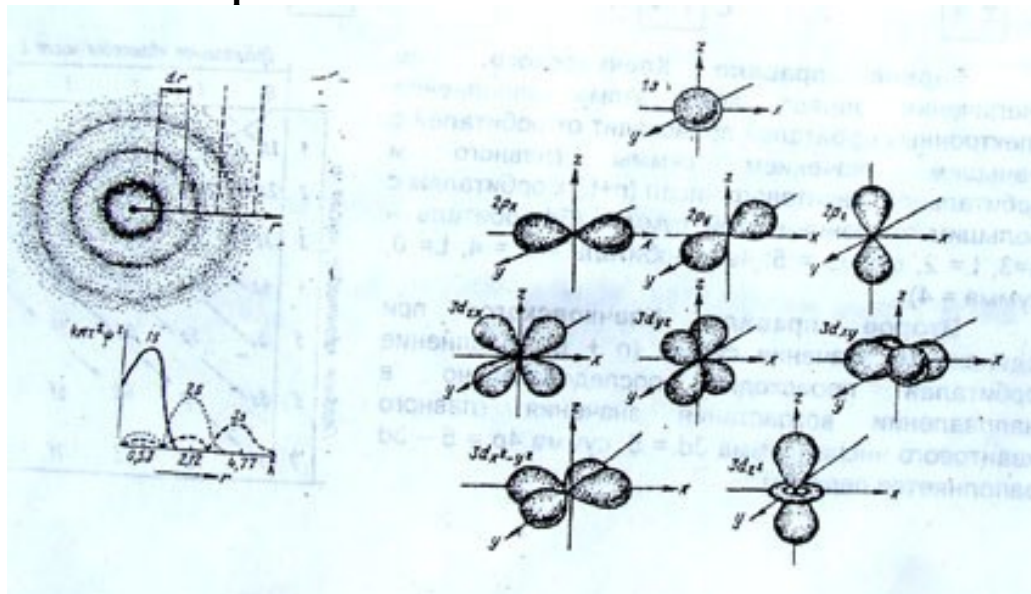
Орбитальное квантовое число	0	1	2	3
Обозначение энергетических уровней	s	p	d	f

Орбитальное квантовое число определяет форму симметрии орбиталей и связано с моментом импульса движущихся электронов.

Третий член $[\Phi_{l,m}(x/r; y/r; z/r)]$ – угловая часть функции. Она ограничивает некоторым телесным углом часть пространства, вероятность нахождения в

котором электрона равна наперед заданной величине. Определяется значением квантовых чисел: L-орбитальное и m- магнитное квантовые числа. Решение удовлетворяется при условии, что m принимает значения от +L до -L.

Величина и форма части пространства, в которой вероятность пребывания электрона равна наперед заданной величине (обычно 0,9) называется орбиталью.



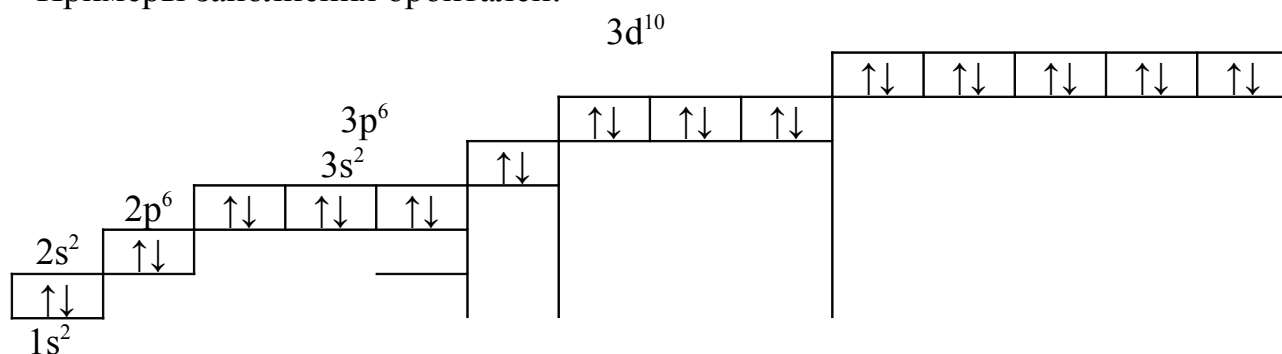
Электронная структура многоэлектронных атомов.

Состояние электрона в многоэлектронном атоме определяют следующие правила:

Принцип (запрет) Паули: в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.

Следствие: каждая атомная орбиталь, характеризующаяся определенными значениями n,L,m может быть занята не более, чем двумя электронами с противоположно направленными спинами (спаренные электроны) .

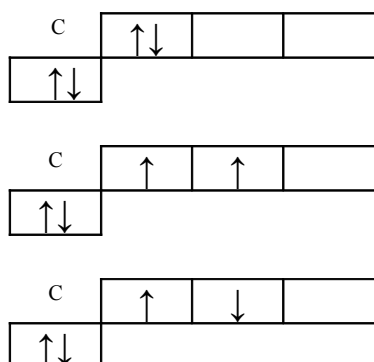
Примеры заполнения орбиталей:



Энергетический уровень	Энергетический подуровень	Возможное значение магнитного квантового числа m	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			В подуровне	В уровне	На подуровне	На уровне
K(n=1)	S(l=0)	0	1	1	2	2
L(n=2)	S(l=0)	0	1	}4	2	}8
	p(l=1)	-1;0;+1	3		6	
M(n=3)	S(l=0)	0	1	}9	2	}18
	p(l=1)	-1;0;+1	3		6	
	d(l=2)	-2;-1;0;+1;+2	5		10	
N(n=4)	S(l=0)	0	1	}16	2	}32
	p(l=1)	-1;0;+1	3		6	
	d(l=2)	-2;-1;0;+1;+2	5		10	
	f(l=3)	-3;-2;-1;0;1;2;3	7		14	

Наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимально возможному значению его энергии. Наиболее устойчивое состояние соответствует полностью заполненному уровню.

Правило Хунда: Устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического уровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атомов максимально.

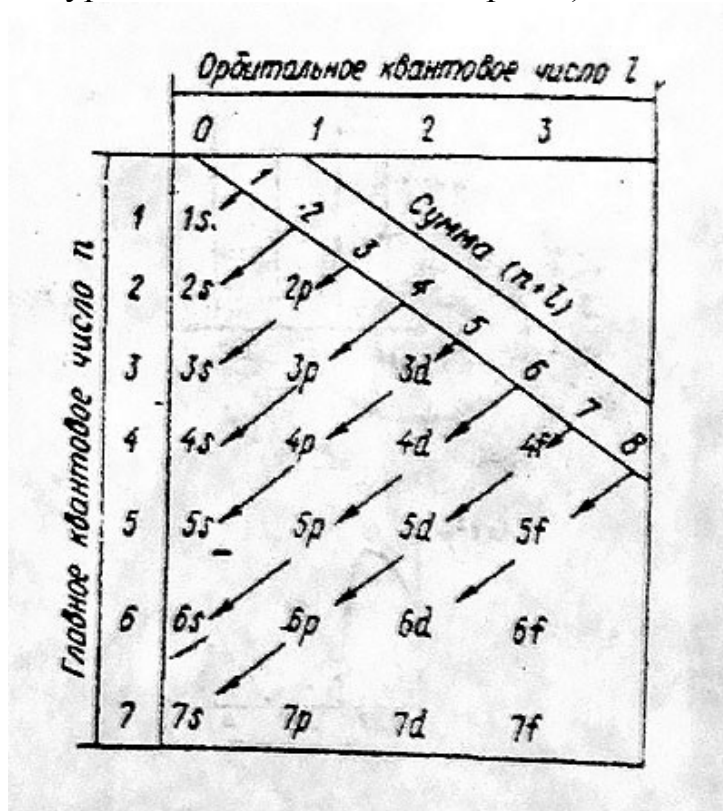


Спиновое квантовое число m_s , обусловлено наличием у электрона собственного момента импульса и соответствует двум возможным ориентациям магнитного момента электронов в магнитном поле с значениями $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ вдоль силовых линий или против.

Первое правило Крачковского: при увеличении заряда ядра атома заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантового чисел ($n+L$) к орбиталям с большим значением этой суммы. (3d-орбиталь – $n=3$, $L=2$, сумма=5; 4s орбиталь – $n=4$, $L=0$, сумма = 4), т.е сначала заполняется 4s уровень, а потом 3d

Второе правило Крачковского: при одинаковом значении суммы ($n+L$) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении

возрастания значения главного квантового числа (сумма $3d=5$. сумма $4p=5$ - т.е подуровень $3d$ заполняется первым).



Теория ковалентной химической связи и строения молекул.

Химическая связь между атомами осуществляется с помощью электронов. Следовательно, теория химической связи обязательно должна быть электронной теорией.

Основные типы химической связи – **ионная и ковалентная**. С помощью ионной связи построено большинство неорганических соединений.

Ионная связь. Такая связь образуется между атомами, сильно различающимися по электроотрицательности. Процесс образования состоит в передаче электрона от одного атома к другому. Образовавшаяся общая пара электронов смещается к одному из соединившихся атомов с образованием двух противоположно заряженных ионов, связанных между собой силами электростатического взаимодействия. Как правило, ионная связь – полярная. Вещества с такой связью характеризуются высокими по сравнению с органическими веществами температурами плавления и кипения, хорошей растворимостью в полярных растворителях, огромной скоростью протекания реакций и электропроводностью их растворов.

Ковалентная связь. При образовании связи между атомами, электроотрицательности которых равны или отличаются незначительно, *передачи электронов от одного атома к другому не происходит*. В этом случае связь образуется за счет *обобществления* неспаренных электронов (одной, двух или трех пар), принадлежащих обоим атомам до образования химической связи (Льюис 1916 г). Каждая из этих электронных пар образует только одну ковалентную связь, которая обозначается черточкой:



Ковалентная связь – наиболее распространенный тип химической связи в органической химии. Она образуется при перекрывании орбитали одного атома орбиталью другого. Таким образом, при образовании ковалентной связи образуются устойчивые электронные оболочки (октеты) путем обобществления электронов, а не путем их отдачи – присоединения.

В основе теории ковалентных связей лежат следующие положения:

- ковалентная химическая связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам. Двухэлектронная или двухцентровая связь.
- ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака. Поэтому ковалентная связь образуется в таком направлении, при котором это перекрывание максимально.
- ковалентная связь обладает направленностью и насыщенностью.



Понятие о возбужденном состоянии атома

Ковалентность атома определяется числом неспаренных электронов в данном состоянии. Для атомов различают нормальное и возбужденное состояние, которое достигается переводом электронов с одного подуровня на другой в пределах одного и того же уровня за счет затраты энергии извне.

Нормальное состояние

$n=2$

Возбужденное состояние

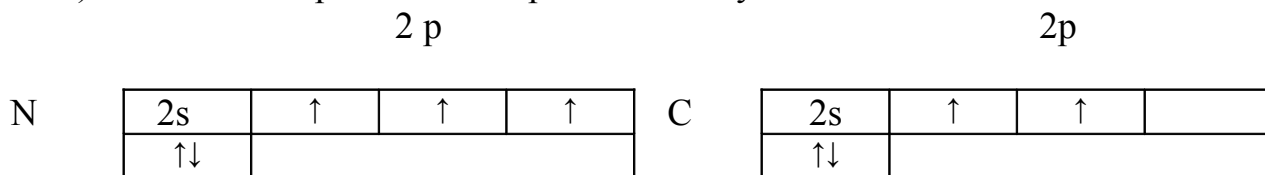
	s	p		
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑
O	↑↓	↑↓	↑	↑
N	↑↓	↑	↑	↑
C	↑↓	↑	↑	
B	↑↓	↑		
Be	↑↓			
Li	↑			

$S^1p^2 \rightarrow sp^3$
 $S^2p \rightarrow sp^2$
 $S^2 \rightarrow sp$

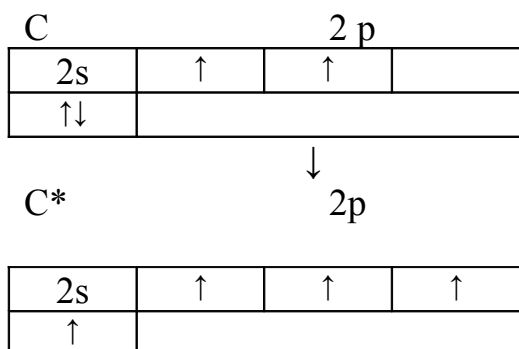
	s	p		
	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	↑↓	↑↓	↑↓	↑
	↑↓	↑↓	↑	↑
	↑↓	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	
	↑	↑		
	↑			

Способы образования ковалентных связей.

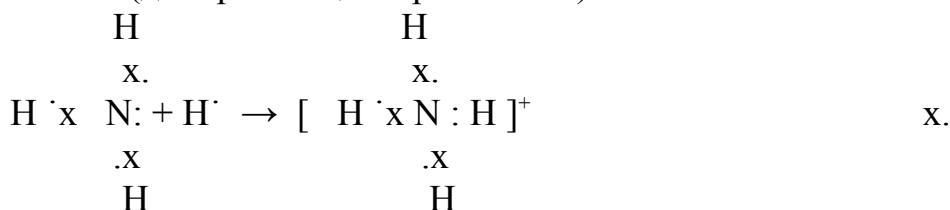
1) за счет неспаренных электронов невозбужденных атомов.



2) За счет неспаренных электронов возбужденных атомов.

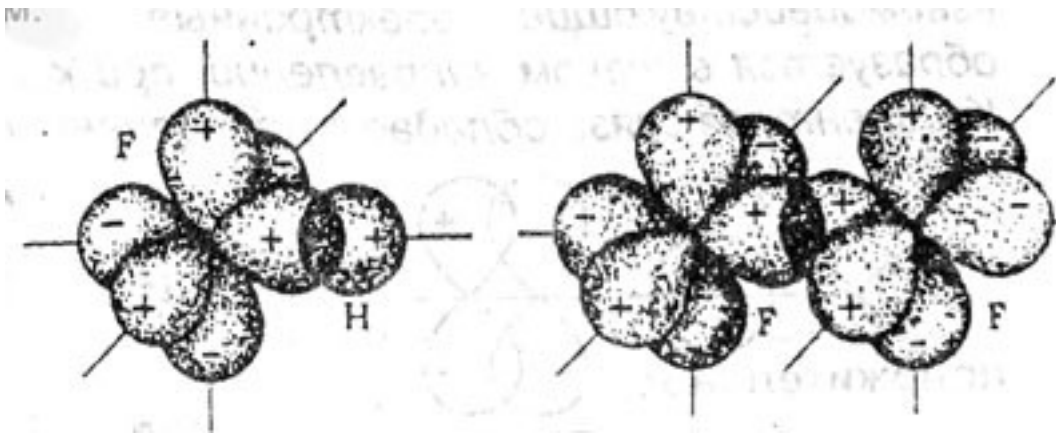


3) За счет спаренных электронов одного атома и свободной орбитали другого атома (донорно-акцепторная связь).

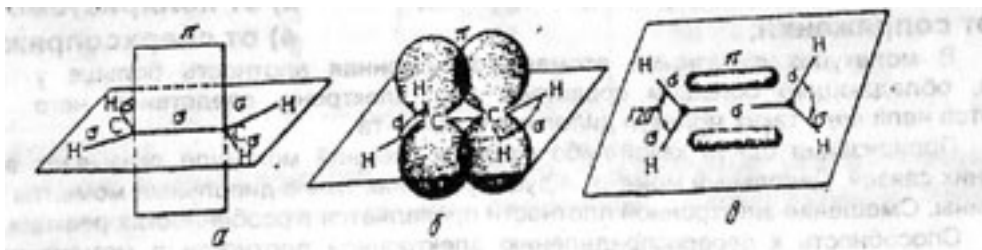


Направленность ковалентной связи.

Наибольшая прочность ковалентной связи достигается при максимальном перекрывании взаимодействующих электронных облаков. Такое перекрывание возможно при определенной взаимной ориентации электронных облаков: при этом область перекрывания располагается в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам. Ковалентная связь может быть простой (одинарной), двойной и тройной. Если область перекрывания атомных электронных облаков находится на прямой, соединяющей ядра одной парой электронов взаимодействующих атомов, то такая связь называется простой (одинарной) или σ (сигма) связью. Такая связь может быть образована при перекрывании орбиталей как s-, так и 2p-электронов

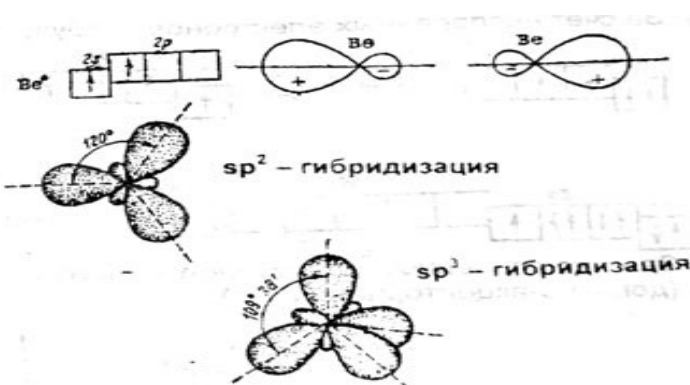


При взаимодействии р-электронных облаков, ориентированных перпендикулярно оси связи, образуются две области перекрывания, расположенные по обеим сторонам от этой оси. Такая связь называется пи-связью (π связь). В образовании π связи могут принимать участие р и d – электроны



Гибридизация. При образовании молекул форма атомных электронных облаков может изменяться по сравнению с исходной формой в свободных атомах: вместо неравноценных s- и p- облаков могут образовываться равноценные смешанные или гибридные облака.

Такая деформация электронных облаков требует затраты энергии. Но в результате гибридизации электронные облака вытягиваются по направлению к взаимодействующему атому. Благодаря чему увеличивается их перекрывание, что приводит к образованию более прочной химической связи и выделению энергии.



. Гибридизация одной s- и одной p- орбитали –sp- гибридизация. (1 строка рис.)

Гибридизация одной s и двух p- орбиталей sp² гибридизация (2 строка рис.)

	2 p		
2s	↑	↑	
↑			

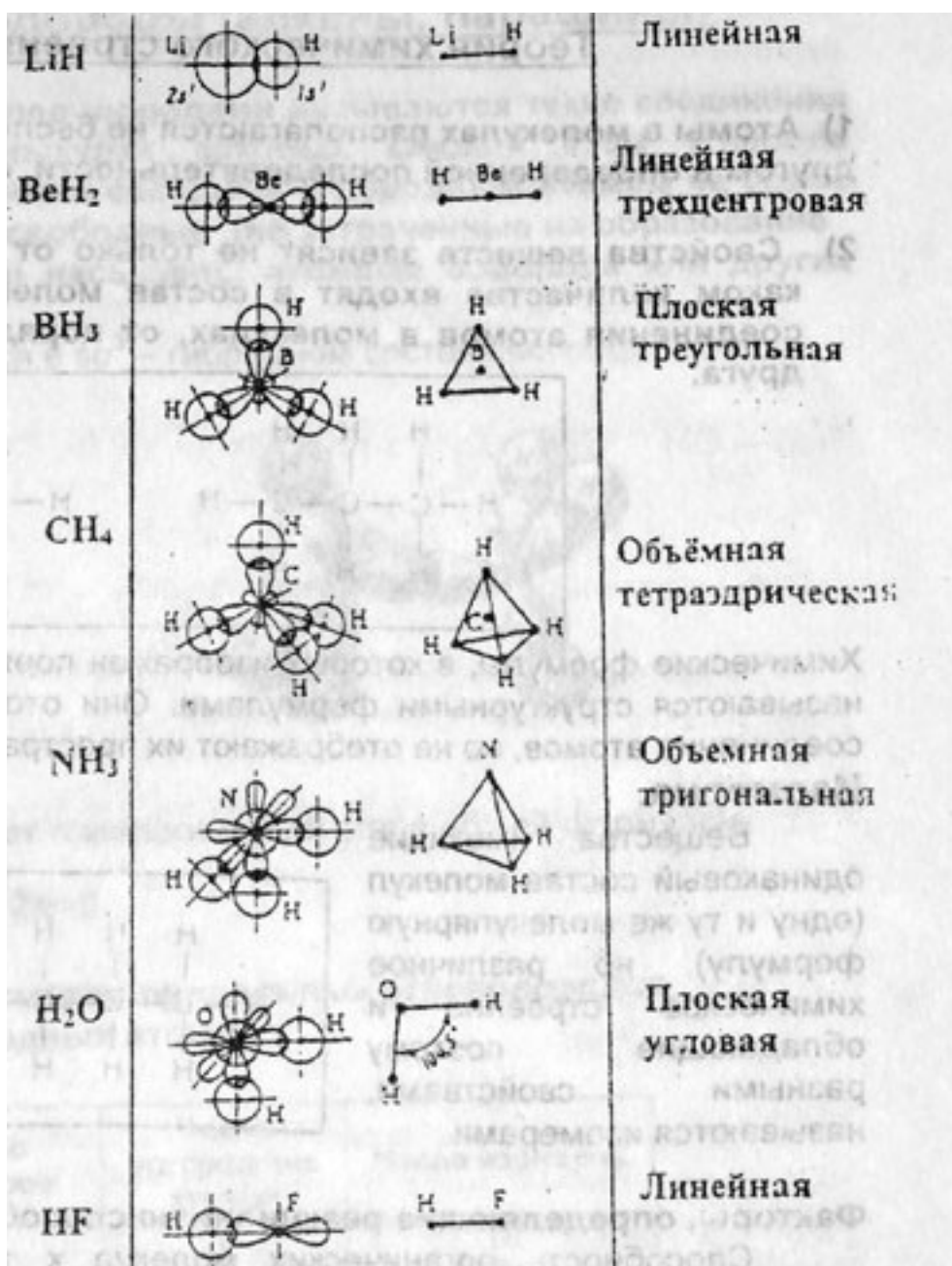
Гибридизация одной s- и трех p- орбиталей sp³- гибридизация (3 строка рис.)

	2 p		
2s	↑	↑	↑
↑			

Геометрия молекул.

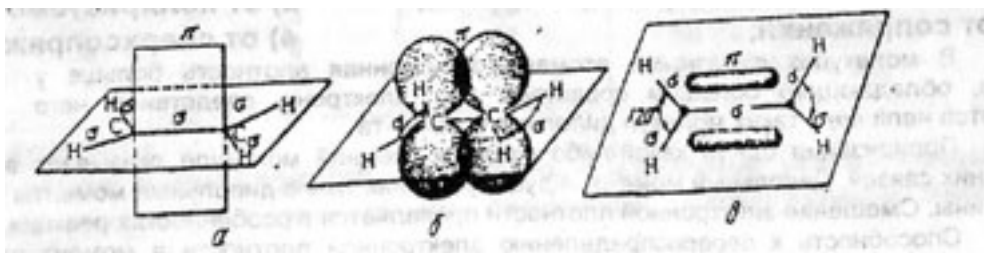
Молекулы простых веществ, состоящие из двух атомов, являются простейшим случаем, так как они линейны; энергия связи определяется только расстоянием между центрами образующих их атомов (пример LiH. BeH).

Если в состав молекулы входит несколько атомов, то их пространственное расположение определяется направленностью химической связи, которая зависит от ориентации атомных орбиталей в стабильном и возбужденном атоме. В результате могут образовываться не только линейные, но и плоские или пространственные. (пример BH₃; CH₄; NH₃; H₂O; HF) приведенные на рисунке.



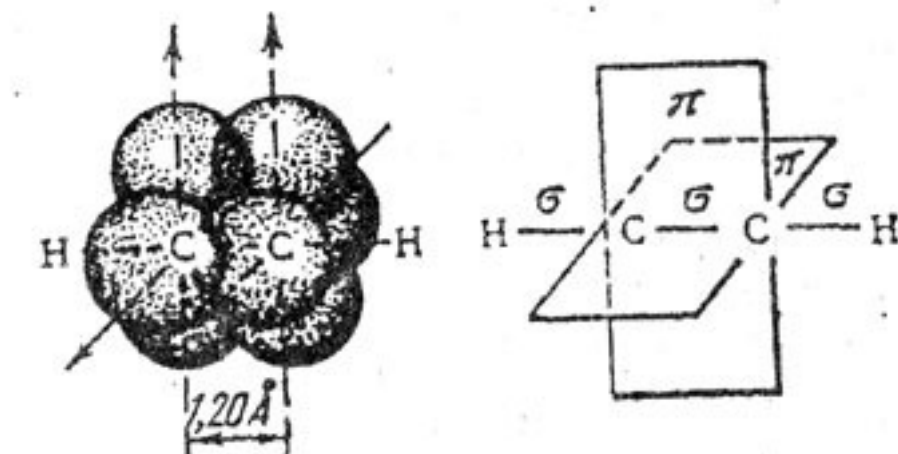
Природа двойной связи.

При образовании sp^2 - гибридных орбиталей (плоско – тригональных орбиталей) ось четвертой атомной p - орбитали, не затронутой гибридизацией, расположена под прямым углом к плоскости в которой лежат три оси sp^2 - гибридных орбиталей. Так, в молекуле этилена образуются три σ связи с учетом трех тригональных орбиталей. Кроме того перекрываются p - орбитали обоих атомов углерода (с параллельными осями) . Образуется две области высокой электронной плотности (по одной с каждой стороны плоскости, образованной другими связями).



Природа тройной связи.

При образовании sp -гибридных орбиталей (линейная) оси двух p -орбиталей не затронуты гибридизацией и оказываются расположенными под прямым углом друг к другу. Если два атома, находящихся в таком состоянии соединить вместе так, что sp -орбитали одного перекрываются с sp -орбиталями другого, то образуется σ -связь. Но каждый атом имеет еще две p -орбитали, находящиеся во взаимно перпендикулярном положении, что создает еще две области высокой электронной плотности. Таким образом формируется одна σ - и две π -связи.



Двойная углерод-углеродная связь характерна для этиленовых углеводородов, а тройная – для ацетиленовых.

Молекула с ковалентной связью может быть *неполярной*, если связанные этой связью атомы имеют одинаковые электроотрицательности (например в случае молекулы водорода). Если же один из атомов обладает большим сродством к электрону и в результате этого электронная плотность смещена в его сторону, то такая молекула или связь будет *полярной*



Например в формуле $\text{CH}_3\text{—Cl}$ знаки $\delta +$ и $\delta -$ (дельта) означают, что на атоме хлора имеется избыточная электронная плотность (частичный отрицательный заряд), а на атоме углерода - их дефицит (частичный положительный заряд). Смещение электронной плотности можно показать стрелкой: $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}$. Таким образом, чем больше разница в электроотрицательности атомов, связанных ковалентной связью тем более полярна молекула (или связь). Практически все ковалентные связи полярны

(за исключением симметричных молекул).

Полярность является очень важной характеристикой химических связей, определяя во многом физические и химические свойства и поведение органических соединений. От наличия того или иного заряда на атоме зависит его реакционная способность.

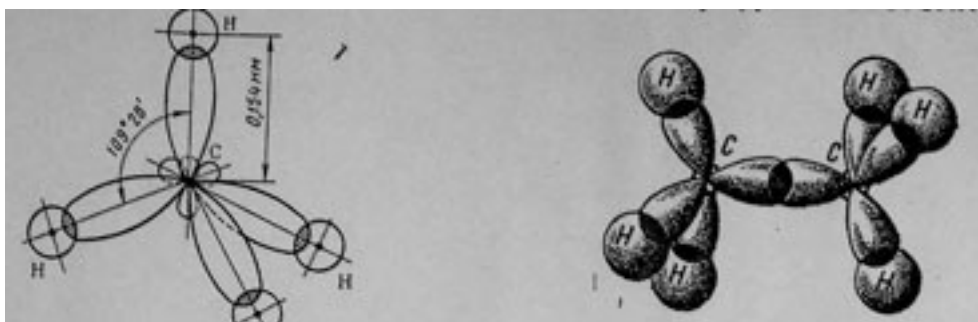
Кроме полярности, которая характеризует химические связи в *статическом* состоянии, каждая связь может обладать еще и *поляризуемостью* – способностью изменять свою полярность под воздействием внешнего магнитного поля. Такое поле может создавать и атакующий реагент, и растворитель. Поэтому поляризуемость играет большую роль в химических реакциях.

Ковалентная связь характеризуется ярко выраженной *направленностью* в пространстве. Это отличает ее от других типов связи. Направленность ковалентной связи означает, что ее образование происходит не в любых направлениях пространства, а только в определенных. Углы, которые образуют ковалентные связи между собой, связаны с валентным состоянием углерода. Так, при sp^3 -гибридизации угол между гибридными орбиталями составляет $109^\circ 28'$, при sp^2 -гибридизации он равен 120° , а при sp -гибридизации 180° . Направленность ковалентных связей определяет пространственное расположение атомов в молекулах органических веществ.

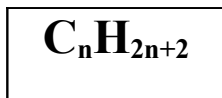
Ковалентная связь определяется также *энергетической* характеристикой: выше энергия связи – прочнее связь. Так σ – связь прочнее π -связи. В связи с этим самыми прочными являются одинарные σ -связи, характерные для насыщенных углеводородов, менее прочные π -связи характерные для непредельных, а самые непрочные тройные связи, характерные для ацетиленовых. В ходе химических реакций они рвутся легче всего.

Предельные углеводороды (алканы, парафины).

Предельными (насыщенными) углеводородами называются такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним углеродным атомом не более одной валентности. Причем все свободные (не затраченные на образование С-С связей) его валентности насыщены атомами водорода или других функциональных групп.
Все атомы углерода находятся в sp^3 гибридном состоянии.



Предельные углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой:



Изомерия

Зависимость количества изомеров предельных углеводородов от числа углеродных атомов

Число углеродных атомов	Число изомеров	Число углеродных атомов	Число изомеров
1	1	8	18
2	1	9	36
3	1	10	75
4	2	15	4347
5	3	20	336319
6	5	25	36797588
7	9	30	4111846763

Номенклатура

Эмпирическая номенклатура – случайные названия, указывающие или на природный источник, или на их свойства, обратившие внимание первооткрывателя.

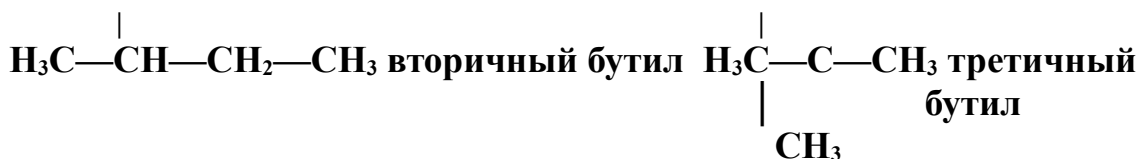
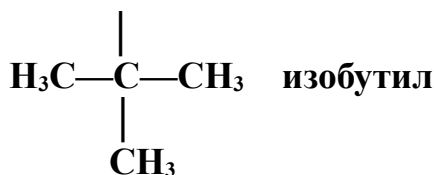
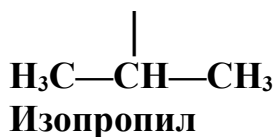
Рациональная номенклатура – обозначение всех изомеров и гомологов как производных родоначальника ряда.

Систематическая номенклатура.

Первые четыре члена ряда имеют эмпирические названия. Далее названия образуются из греческих или латинских числительных добавлением суффикса *АН*.

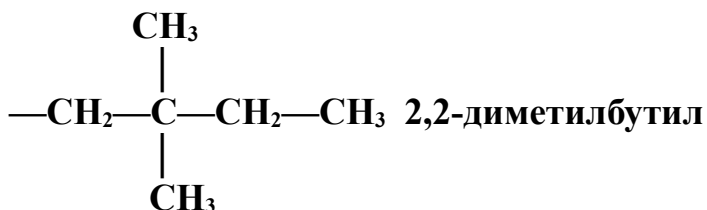
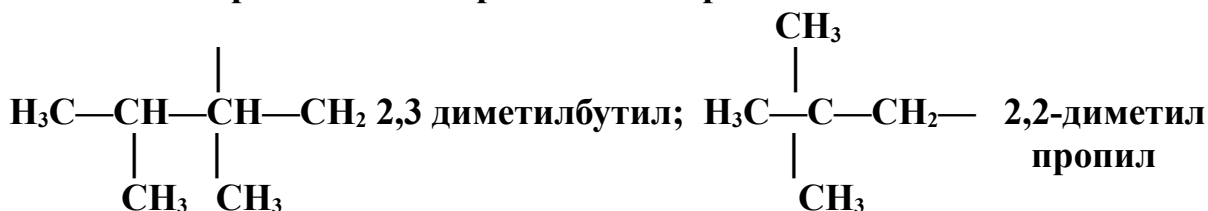
Название	Формула	Температура кипения °С	Название	Формула	Температура кипения °С	Название	Формула	Температура кипения °С
Метан	CH ₄	-162	Этан	C ₂ H ₆	-89	Пропан	C ₃ H ₈	-42
Бутан	C ₄ H ₁₀	-0,5	Пентан	C ₅ H ₁₂	36	Гексан	C ₆ H ₁₄	69
Гептан	C ₇ H ₁₆	98	Октан	C ₈ H ₁₈	126	Нонан	C ₉ H ₂₀	151
Декан	C ₁₀ H ₂₂	174						

Чтобы дать названия изомерам с разветвленной цепью, необходимо знать наименования простейших одновалентных органических радикалов. Одновалентные радикалы называют, заменяя суффикс –АН предельных углеводородов на –ИЛ: метил (СН₃); этан – этил (С₂Н₅); пропан – пропи́л (С₃Н₇); бутан – бутил (С₄Н₉) и т.д.



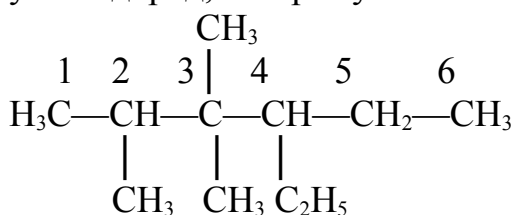
этилидин

Радикалы с разветвленной структурой можно называть как замещенные радикалы с нормальным строением:



Если необходимая валентность в радикале принадлежит атому углерода, имеющему только одну непосредственную связь с углеродными атомами, то такой радикал называется первичным. При наличии двух таких связей радикал называется вторичным, а трех – третичным.

Названия изомеров с разветвленной цепью строятся следующим образом. За основу принимается название углеводорода, которому отвечает самая длинная цепь. Далее вся цепь нумеруется, начиная с того конца, к которому ближе радикал – заместитель. В названии вещества цифрой показывают место радикала-заместителя и называют этот заместитель, а затем называют углеводород, которому отвечает главная цепь.



C² – третичный атом

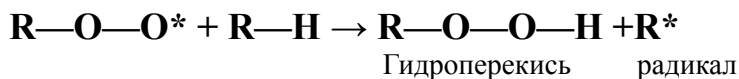
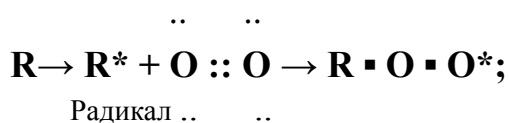
C³ -четвертичный

C⁴ -третичный

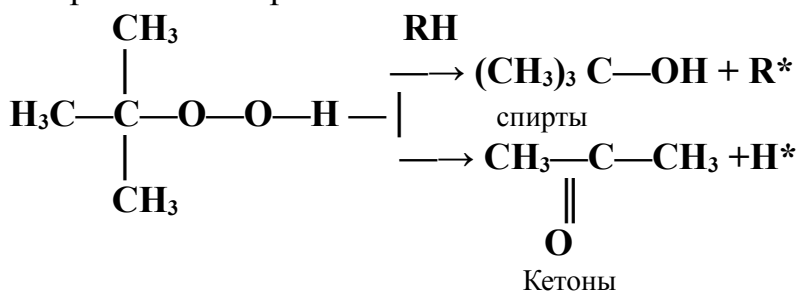
2,3, – триметил – 4 этилгексан

5) Окисление спиртов, альдегидов и кетонов через гидроперекиси и перекиси:

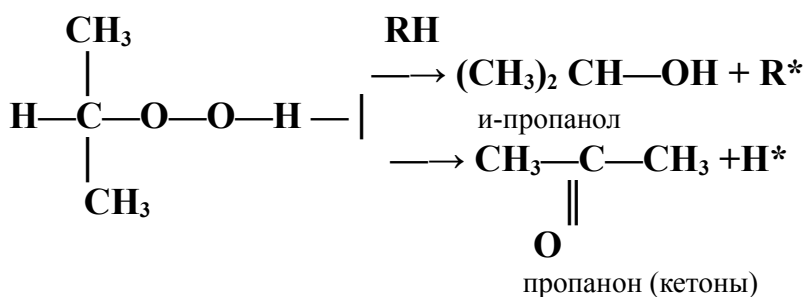
а) образование гидроперекисей;



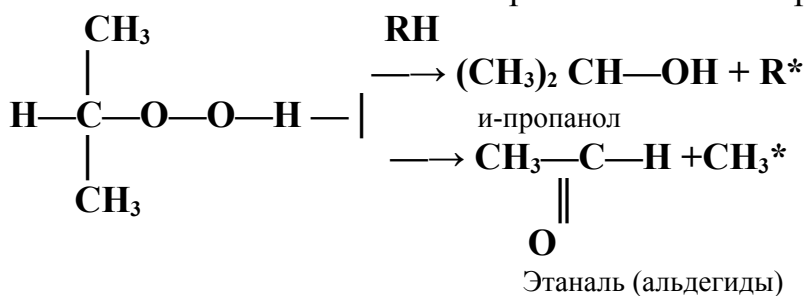
б) образование спиртов, альдегидов и кетонов из третичных перекисей



из вторичных гидроперекисей при низких температурах:



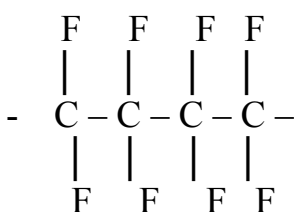
при высоких температурах



Окисление алканов протекает по радикально-цепному механизму. Твердые парафиновые углеводороды $n\text{-C}_{17}$ и более высокомолекулярные n -парафины при обычных условиях представляют собой твердые вещества присутствующие в маслах в растворенном или твердом (кристаллическом) виде. Твердые углеводороды нефти принято подразделять на парафины, имеющие более крупнокристаллическую структуру (ленточную или пластинчатую), и церезины, имеющие

мелкокристаллическую (игольчатую) структуру. От парафинов церезины отличаются большей плотностью и более высокими температурами кипения и плавления при тех же молекулярных массах. Кроме того церезины более реакционноспособны. В церезинах присутствуют твердые цикланы и твердые ароматические углеводороды, часто в смеси с твердыми высокоплавкими парафинами. Присутствие парафинов в жидкой фазе обуславливает меньшую вязкость масляных фракций нефти и хорошие вязкостно-температурные свойства. При этом у n-парафинов эти свойства проявляются отчетливее, чем у изопарафинов. Наличие в маслах высокомолекулярных парафинов ведет к повышению температуры застывания, потери текучести при понижении температуры вследствие появления кристаллической фазы и структурообразования

Введение фтора в молекулы органических соединений оказывает сильное влияние на их физико-химические свойства. Фторированием углеводородов получают соединения, в которых атомы водорода замещены атомами фтора:



При полном замещении всех водородов углеводороды превращаются в фторуглероды. В этом случае к названию фторированного углеводорода добавляют приставку «перфтор». Фторуглеродные масла могут состоять из полностью фторированных парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов или углеводородов смешанного типа с боковыми цепями и циклами.

Фтор – первый элемент из группы галогенов. Он чрезвычайно реакционноспособен и в этом отношении значительно превосходит хлор и иод. Прямое фторирование углеводородов протекает очень бурно и сопровождается взрывом. В настоящее время разработаны достаточно удобные способы синтеза фторуглеродов.

Перфторуглеродные масла по внешнему виду представляют собой прозрачные жидкости различной вязкости. Они хорошо растворяются в петролейном эфире, этиловом эфире, хлорированных углеводородов, спиртах и воде.

По физико-химическим свойствам перфторуглероды имеют ряд особенностей, прежде всего чрезвычайно высокую химическую и термическую стабильность. Они не взаимодействуют при комнатной температуре с такими сильными окислителями, как азотная кислота, концентрированная серная кислота и др. Они не горят и не разлагаются до температур 400 – 500°C. По вязкостно-температурным характеристикам фторуглеродные масла уступают минеральным.

Высокая термическая и химическая стабильность фторуглеродных масел используется в тех случаях, когда необходимо обеспечить смазку узлов трения, работающих при высоких температурах в атмосфере химически активных веществ. Фторуглероды применяются также в качестве основы для приготовления термически и химически стабильных консистентных смазок. Наряду с фторуглеродами в качестве смазочных масел нашли применение хлорфторуглеводороды, которые значительно дешевле перфторсоединений.

Хлорфторуглероды получают путем замены в углеводородах всех атомов водорода на атомы хлора и фтора. По внешнему виду они похожи на перфторсоединения. Введение хлора повышает температуру кипения продуктов реакции и улучшает их вязкостно-температурные характеристики, но одновременно несколько снижает термоокислительную стабильность, одновременно улучшаются противоизносные характеристики таких соединений.

В нашей стране разработан ряд марок масел, консистентных смазок и жидкостей на основе фторуглеродов и хлорфторуглеродов на основе фторпарафина и полихлортрифторэтилена. Однако из-за их высокой стоимости их практическое использование крайне ограничено лишь тем ассортиментом, где другие смазывающие вещества неприменимы. Хлорированные и фторированные углеводороды используются также в качестве хлоридов и фреонов в холодильных установках.

Непредельные углеводороды (алкены, олефины).

Этиленовыми углеводородами называют такие углеводороды, в молекуле которых содержатся углеродные атомы, затрачивающие на соединение с соседним углеродным атомом две валентности, т.е, образующие двойную связь ($C = C$).

Этиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой:



Номенклатура

Название алкенов образуются из названий аналогично построенных парафинов заменой суффикса *-АН* на *-ЕН*, причем цифрой показывают положение двойной связи. За главную цепь принимается самая длинная цепь с двойной связью. Нумерация углеродных атомов начинается с того конца цепи, к которому ближе двойная связь.

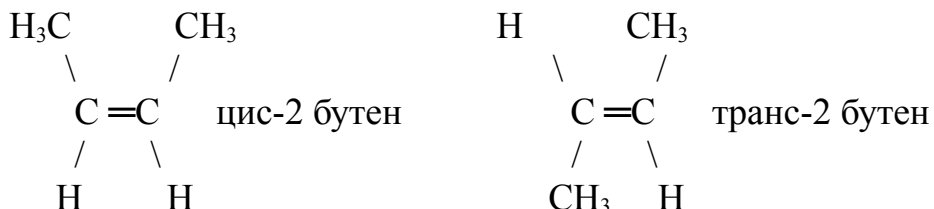
Этен – $CH_2=CH_2$; пропен- $CH_2=CH-CH_3$; 1-бутен $CH_2=CH-CH_2-CH_3$; 2-бутен $CH_3-CH=CH-CH_3$; 1-пентен $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$; 2-пентен $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$; 2- метилбутен $CH_3- C=CH-CH_3$



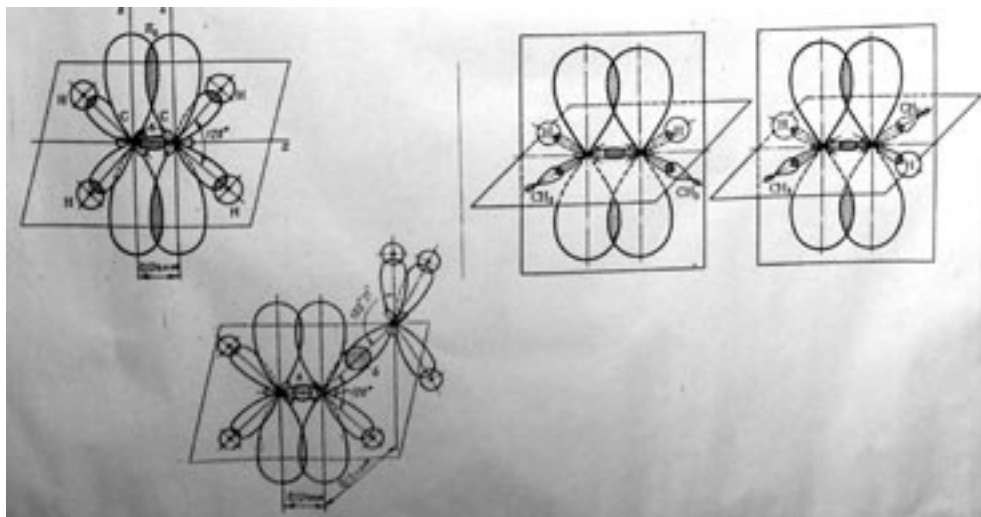
Непредельные углеводородные радикалы называют добавлением к корню суффикса – *енил*; $CH_2=CH$ - этенил (винил); $CH_3-CH=CH$ – пропенил; $CH_2=CH-CH_2$ 2-пропенил.

Изомерия

В ряду алкенов существует три вида структурной изомерии:
1) углеводородного скелета; 2) положение двойной связи;
3) пространственная (геометрическая), так называемая **цис-транс** изомерия.



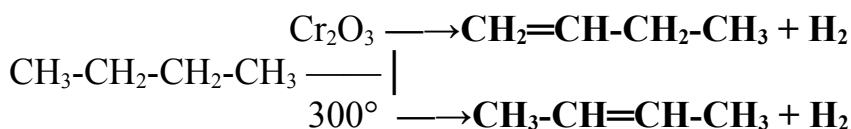
Существование пространственной изомерии обусловлено тем, что π – связь не допускает свободного вращения по оси $-\sigma$ – связи между двумя углеродными атомами.



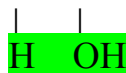
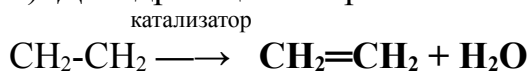
левый верхний рисунок – этен; средний – цис-2 бутен; правый – транс – 2 бутен; нижний – пропен

Способы получения алкенов (олефинов).

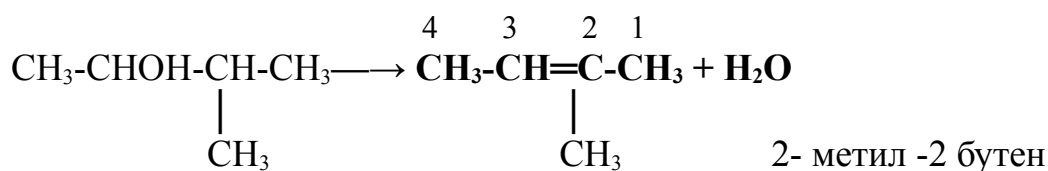
1) Дегидрогенизация предельных углеводородов.



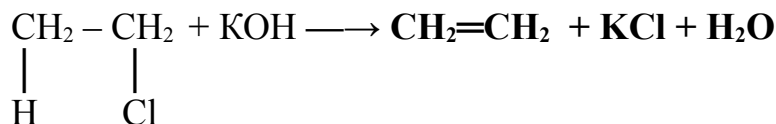
2) Дегидратация спиртов



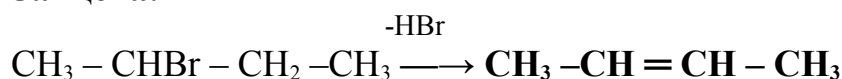
порядок отщепления воды определяется правилом Зайцева: наиболее легко отщепляется водород от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода.



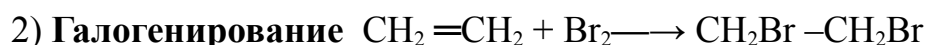
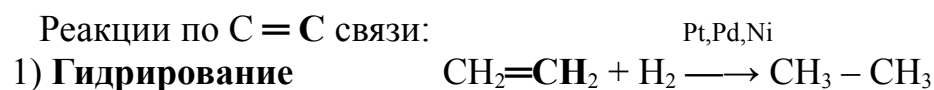
3) Дегидрогалогенирование предельных галогенводородов.



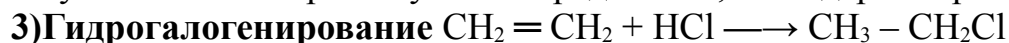
Направление дегидрогалогенирования соответствует правилу Зайцева:



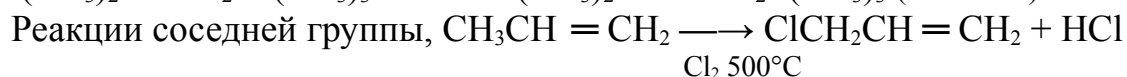
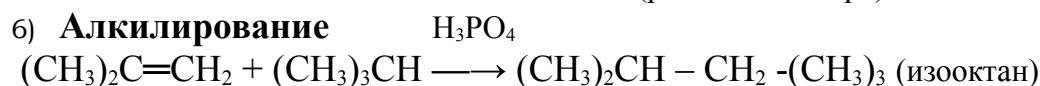
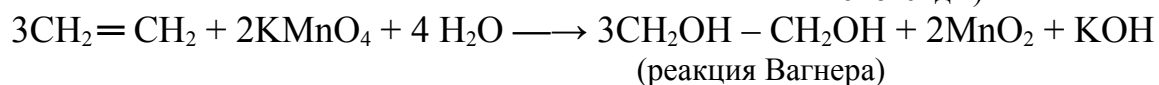
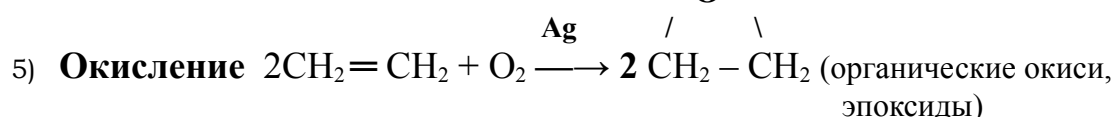
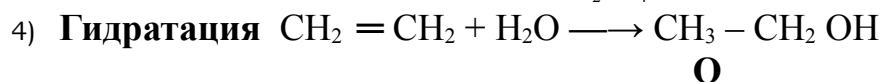
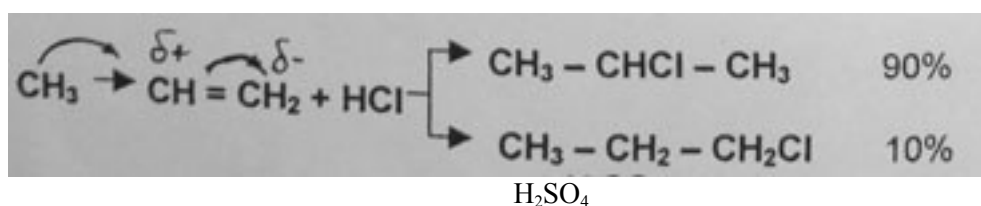
Химические свойства



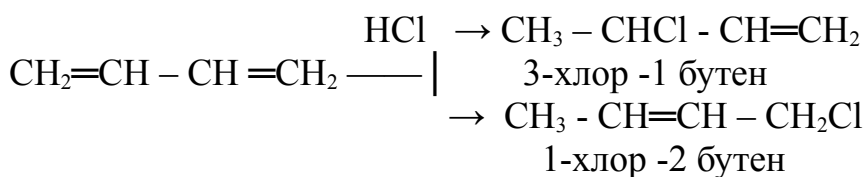
Реакция присоединения облегчается при увеличении числа заместителей у двойной связи, что объясняется большей поляризацией этиленовой связи под влиянием замещенных радикалов и увеличением устойчивости промежуточных радикалов, благодаря сверхсопряжению.



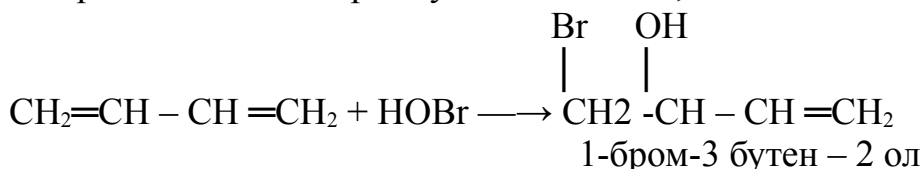
Присоединение галогенводородов к несимметричным олефинам происходит в соответствии с правилом В.В. Марковникова: водород присоединяется к наиболее, а атом галогена – к наименее гидрогенизированному атому углерода.



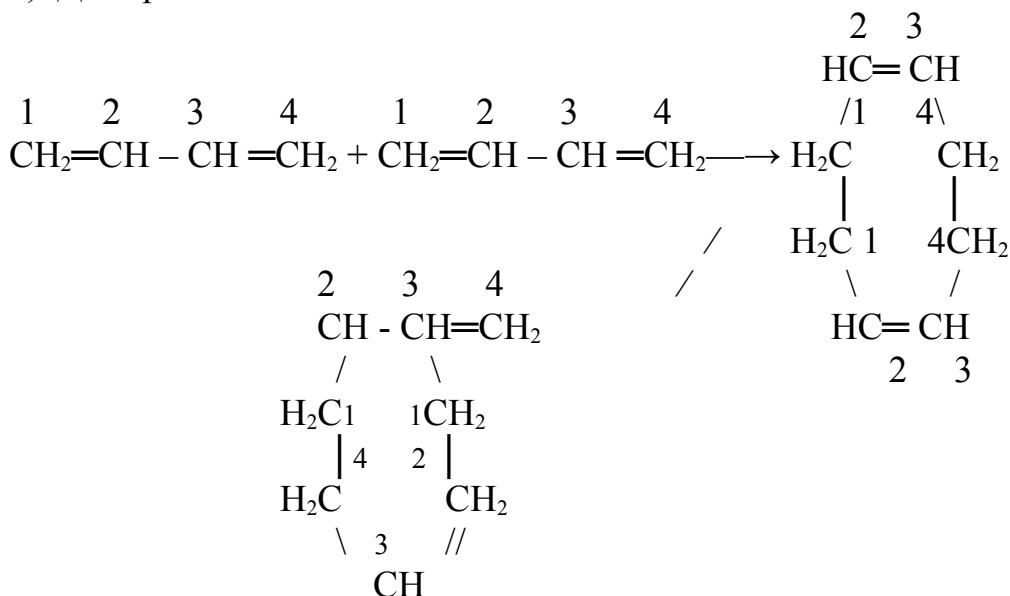
3) Гидрогалогенирование



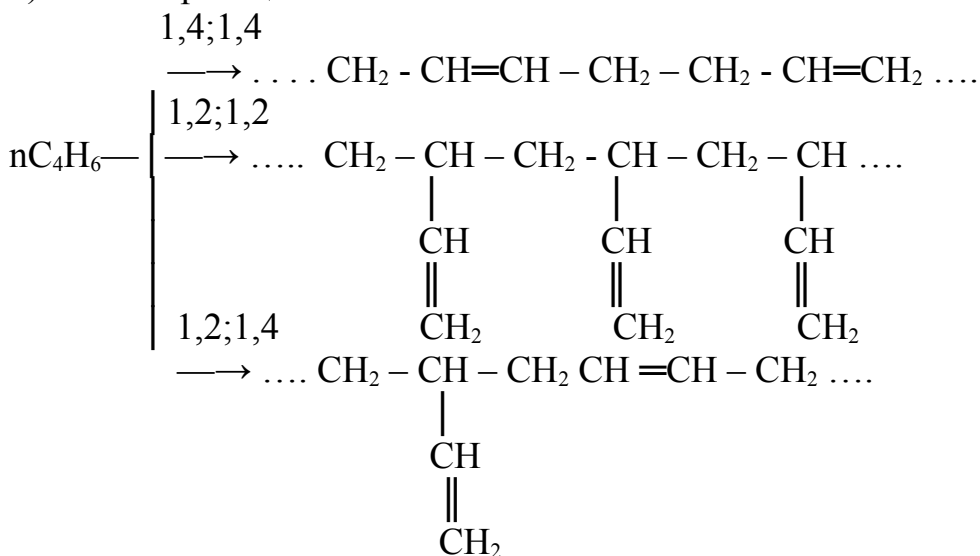
4) Гидрогалогенирование. Гидрогалогенные кислоты и их эфиры присоединяются преимущественно в 1,2 положение.



5) Димеризация



6) Полимеризация



Стереорегулярная (пространственноупорядоченная)



Основным источником получения многих органических веществ, в том числе парафиновых, олефиновых и диеновых углеводородов, которые применяются в качестве компонентов или сырья при эксплуатации воздушных судов и наземной техники является нефть.

Нефть – это горючая органическая жидкость от темно-коричневого до желтого цвета с характерным запахом. Нефть является сложной смесью, состоящей из большого числа химических соединений с различным молекулярным весом и различными физическими свойствами. По своему составу это в основном углеводороды различной структуры, а также, в меньшей степени, гетероатомные соединения, имеющие в своем составе такие элементы как серу, азот, кислород, а реже другие элементы таблицы Менделеева.

Если нефть постепенно нагревать, то в парообразное состояние переходят сначала соединения с наиболее низкой температурой кипения, а затем, по мере выкипания их и повышения температуры оставшейся части нефти, все более высококипящие.

На этом принципе основана простейшая переработка нефти – так называемая ее прямая перегонка.

Нагревая нефть, и пропуская затем ее пары через холодильники, можно собирать конденсат в разные приемники и тем самым получать отдельные фракции, выкипающие в определенном интервале температур. В порядке повышения температур выкипания сначала получают конденсат более легких фракций – бензиновых, лигроиновых, керосиновых, затем – более тяжелых фракций газойлевых и соляровых. В остатке получают мазут, который перерабатывается в специальных условиях при пониженном давлении и с применением катализаторов (так называемые процессы вторичной вакуумной перегонки) в результате выделяют дополнительное количество легких фракций, перечисленных выше, а также так называемые масляные фракции нефти, использующиеся в качестве сырья для получения базовых компонентов для производстве минеральных масел. В тяжелом неперегнаном остатке получается битум представляющий смесь высокомолекулярных и смолисто-асфальтеновых соединений.

Все процессы переработки нефти делятся на первичные и вторичные.

Первичная переработка включает обессоливание и обезвоживание углеводородных фракций, удаление агрессивных элементоорганических соединений, интенсивно разрушающих нефтеперерабатывающую аппаратуру в процессе ее эксплуатации и последующее грубое фракционирование

углеводородной части нефти. При этом происходят химические превращения компонентов нефти, связанные с протеканием радикально-цепных реакций разрушения длинных углеводородных молекул и образования более коротких фрагментов иной структуры.

Вторичная переработка сопровождается изменением состава и структуры углеводородного сырья и гетероатомных соединений, входящих в состав нефти с целью придания соответствующим фракциям необходимых для получения конечных продуктов физико-химических свойств, т.е. получением таких углеводородных фракций, которые не содержались в исходной нефти или находились в ней в недостаточных для потребителя количествах. Вторичные процессы переработки нефти имеют своей целью значительно повысить выход светлых нефтепродуктов, а также целенаправленно изменить их химический состав, а следовательно получить высококачественные товарные продукты.

Первичная переработка нефти – первый технологический процесс фракционирования нефти. При перегонке нефть нагревают до кипения и частично испаряют ее. Получают дистиллят и остаток, которые по составу отличаются от исходной смеси. Схема трубчатой печи приведена на рис.1.1

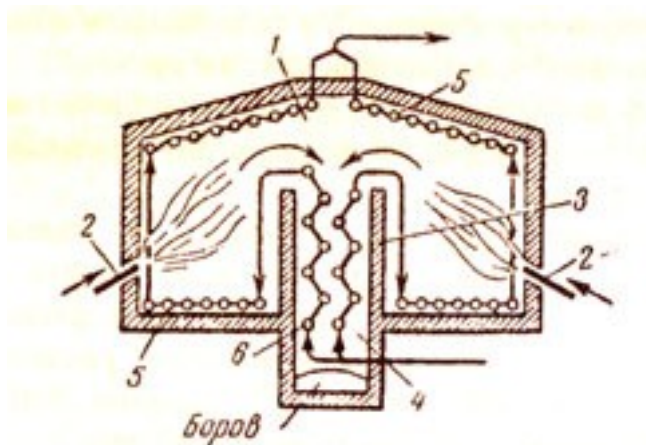


Рис 1.1 Схема трубчатой печи

1-Камера сгорания; 2-форсунки; 3-стенка; 4-конвекционная камера; 5-трубы камеры сгорания; 6-трубы конвекционной камеры.

Процесс происходит в виде однократного нагрева и испарения низкокипящих фракций с последующей конденсацией их паров. Т.е. при перегонке происходит обогащение одной фракции низкокипящими, а другой высококипящими компонентами. На этой стадии производства невозможно достичь требуемого разделения компонентов нефти и получения конечных продуктов. Для выделения более узких целевых фракций полученный полуфабрикат подвергают ректификации (разделению) паровой и жидких фаз на отдельные фракции за счет противоточного многократного контактирования паров и жидкости в специальных аппаратах, называемых ректификационными колоннами по различным комбинированным схемам.

Ректификационные колонны представляют собой высокие стальные цилиндры с теплоизоляцией, которые изнутри оборудованы специальными горизонтальными перегородками (так называемыми тарелками) с отверстиями, а иногда, особой конструкции колпачками, обеспечивающими многократный контакт жидкости и пара в противотоке перемещающимися по длине колонны. Схема работы ректификационной тарельчатой колонны приведена на рис 1.2

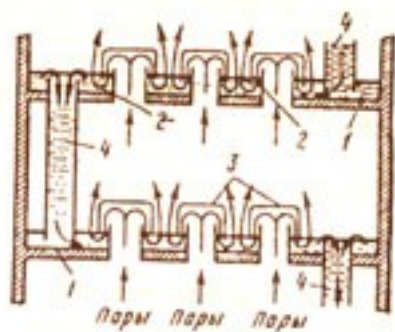


Рис 1.2 Схема работы ректификационной тарельчатой колонны
1-тарелка (полка); 2-трубки для прохода паров; 3-колпачки; 4-переточник

За счет этих многократных контактов обеспечивается оптимальное фракционирование смеси, позволяющее выделить из нее на определенных уровнях по высоте колонны узких фракций нефтепродуктов с заранее известными свойствами. Установки первичной переработки нефти АВТ (атмосферно-вакуумной трубчатка) состоят из ряда теплообменных аппаратов, в которых поддерживаются температуры от 150 – 170°С и давления 1,5МПа при первичном разделении нефти на фракции легкого бензина, лигроина, соляровой фракции и мазута. Из последнего при температурах до 300 – 350° и давлении 5,3-8,0 кПа извлекают средние топливные или масляные фракции в зависимости от варианта переработки нефти. По масляной схеме получают масляные дистилляты, которые подвергаются специальной очистке, а затем смешению в различных соотношениях для получения тех или иных сортов базовых масел. При работе по топливной схеме фракцию, именуемую вакуумным газойлем, используют в качестве сырья при каталитическом крекинге или гидрокрекинге. Вакуумный газойль может также добавляться к керосино-газойлевым фракциям при получении дизельного топлива утяжеленного фракционного состава. Схема атмосферно-вакуумной установки для перегонки нефти приведена на рис.1.3

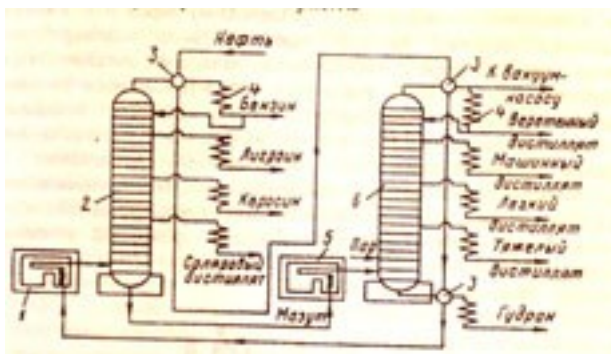


Рис. 1.3 Схема атмосферно-вакуумной установки для перегонки нефти.
 1,5-трубчатые печи; 2,6-ректификационные колонны; 3-теплообменники;
 4-конденсаторы

Полученные при атмосферно-вакуумной перегонке нефтепродукты не являются конечными и подвергаются вторичной переработке с целью получения товарных продуктов.

Вторичная переработка.

Вторичная переработка основана на расщеплении крупных молекул углеводородов на более мелкие под действием высоких температур без катализатора (термический крекинг), в присутствии катализатора

(каталитический крекинг) или в присутствии катализатора под давлением водорода (гидрокрекинг). Разновидность термического и каталитического крекинга называется риформингом. От крекинга риформинг отличается исходным сырьем: для риформинга используют тяжелый бензин и лигроин прямой перегонки нефти.

Термический крекинг – наиболее простой, но невыгодный из-за низкого качества получаемых продуктов процесс переработки тяжелых нефтяных фракций от лигроина до мазута. Сущность крекинга – расщепление крупных молекул на мелкие под действием высокой (470 – 540°C) температуры. Выход легких нефтепродуктов типа крекинг-бензина может составлять порядка 35 – 45%, крекинг-газа 10 – 15%, крекинг-остатка 50 – 55%. В крекинг-бензине, в отличие от бензина прямой перегонки, содержится значительное количество непредельных углеводородов, что снижает его стабильность. Газообразные продукты крекинга – крекинг-газ содержит большое количество непредельных углеводородов: этилена, пропилена и бутиленов. Газы крекинга служат ценным сырьем для нефтехимического синтеза. Лучшее качество моторного топлива получается при более сложных и дорогих каталитических процессах.

Каталитический крекинг нефтепродуктов (соляровых и керосиновых фракций) проводят в присутствии катализаторов с получением повышенного выхода бензина высокого качества. Каталитический процесс обычно проводят в колоннах, заполненных измельченным катализатором, снижающим энергию активации реакций крекинга, вследствие чего скорость и условия крекинга более мягкие (температура 425 – 520°C, давление 0,0035-0,35 мПа). Катализаторами процесса служат алюмосиликаты с высокоразвитой адсорбирующей поверхностью. Каталитический процесс

складывается из ряда элементарных актов: диффузии исходных веществ к поверхности катализатора, адсорбции на них. Образования промежуточных соединений на катализаторе и превращение их в продукты крекинга; десорбции крекинг-продуктов с поверхности катализатора и диффузии их в объем. Параллельно с расщеплением крупных углеводородных молекул идут процессы полимеризации – соединения мелких молекул, содержащих кратные связи в новые структуры, перераспределение водорода с образованием ароматических углеводородов и изопарафинов. При конденсации ароматических углеводородов происходит коксообразование.

Реакции коксообразования вызывают отложения кокса на поверхности катализатора и снижает его активность, так как затрудняет адсорбцию углеводородов на поверхность катализатора. Активность катализатора восстанавливают выжиганием кокса в струе воздуха при температуре 650-670°C.

Бензин каталитического крекинга содержит значительное количество ароматических и изопарафиновых углеводородов, что обуславливает его стабильность.

Гидрокрекинг проводится в среде водорода под давлением 5-15 мПа, обеспечивая превращение полициклических ароматических углеводородов в стабильные. Непредельные углеводороды, присоединяя водород, в процессе гидрокрекинга превращаются в парафиновые и изопарафиновые углеводороды, а соединения серы удаляются, как при гидроочистке.

Каталитический риформинг проводится на алюмоплатиновом катализаторе с целью превращения нафтеновых углеводородов в ароматические ($C_nH_{2n} \rightarrow C_nH_{2n-6} + 3H_2$). Он проводится, главным образом, в целях повышения детонационной стойкости бензинов, одновременно обеспечивает получение дешевого водорода.

Гидроочистка - каталитический метод очистки нефтяных топлив, как прямогонных, так и вторичного происхождения: керосина, реактивного и дизельного топлива, вакуумного газойля. Процесс гидроочистки применяют при облагораживании компонентов смазочных масел и парафинов с целью снижения содержания серы. Гидроочистка проводится при температуре 380-420°C и давлении водорода 2,5 – 4,0 мПа в присутствии алюмокобальтмолибденовых (АКМ) или алюмоникельмолибденовых (АНМ) катализаторов. При этом гидрируются непредельные соединения в предельные, а соединения, содержащие кислород и серу, - в воду и сероводород.

Прямая перегонка нефти, каталитический крекинг прямогонного вакуумного дистиллята и гидроочистка являются основными технологическими процессами, обеспечивающими получения топлив заданного качества на нефтеперерабатывающих заводах.

. **Пиролиз углеводородов**

Другим, более прогрессивным методом переработки нефти с целью получения ценнейшего сырья для нефтехимического синтеза, позволяющего

производить широкую гамму органических химических соединений, служащих основой при производстве растворителей, полимеров, органических кислот, спиртов, альдегидов, эфиров, являющихся составными частями продуктов, широко применяемых в различных узлах и агрегатах летательных аппаратов и наземной техники в качестве горюче-смазочных материалов и их компонентов, пластических масс, моющих средств, резинотехнических изделий являя процесс пиролиза углеводородного сырья.

Пиролиз представляет собой процесс глубокого расщепления углеводородного сырья под действием высоких температур. Сырье для пиролиза может быть разнообразным – газообразным или жидким. Легким или тяжелым. Однако основной целью процесса всегда является производство максимально возможного количества этилена и пропилена.

В настоящее время пиролиз является базовым процессом нефтехимии. На его основе получают более 70% нефтехимических продуктов. Основным сырьем процесса пиролиза является переработка так называемого попутного газа нефтедобычи и утилизация газов и газовых бензинов прямой перегонки нефти, а также побочных продуктов, получаемых при каталитическом риформинге, после удаления ароматических углеводородов.

Процесс производства этилена и других олефинов из углеводородного сырья включает стадии пиролиза углеводородов, компримирования (сжатия) газов пиролиза, удаления тяжелых углеводородов, осушки, газофракционирования, удаления сероводорода, диоксида углерода и ацетилена.

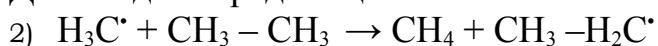
Пиролиз, подобно крекингу, протекает по радикально-цепному механизму, состоящего из стадий инициирования, продолжения и обрыва цепи.

В процессе инициирования часто образуются радикалы (т.е. фрагменты расщепленных молекул углеводорода) или атомы, которые способны генерировать новые радикалы, ведущие цепь, способствуя развитию и продолжению цепи. Такие реакции называются реакциями развития или передачи цепи. Существует третий тип реакций – реакции рекомбинации или обрыва цепи, в результате которых развитие радикальной цепи обрывается, и образуются молекулы непредельных углеводородов.

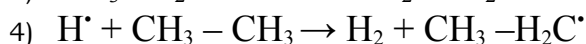
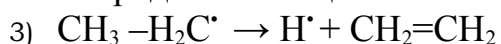
Рассмотрим механизм пиролиза углеводородов на примере пиролиза этана. Инициирование цепи заключается в распаде молекулы C_2H_6 по связи С-С на два метильных радикала:



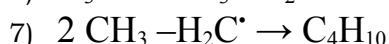
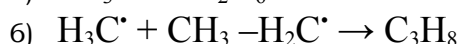
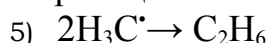
Далее идет передача цепи



И продолжение цепи:



Обрыв цепи заключается в рекомбинации радикалов



Реакции 1-7 описывают образование основных продуктов распада этана на начальных стадиях пиролиза. Согласно имеющимся литературным данным основными продуктами пиролиза этана являются водород этилен и метан.

Большое влияние на состав продуктов пиролиза оказывает температура. При низких температурах, соответствующих процессу крекинга и использованию более тяжелого сырья, чем этан (пропан или бутан), проявляется большая роль реакций образования радикалов, имеющих активные атомы углерода не на концах цепочки, а на атомах углерода, расположенных внутри цепи радикала – например $\text{CH}_3 - \text{HC}^\bullet - \text{CH}_3$, способствующие при рекомбинации цепи образовывать вторичные олефины. При более высоких температурах образуется больше этилена, а пропилена и этана меньше.

Наиболее благоприятным сырьем для пиролиза являются парафиновые углеводороды нормального строения. Изопарафины за счет наличия большого количества метильных групп образуют мало этилена, много метана и изобутилена и умеренное количество пропилена. Нафтены, например циклогексан образуют мало пропилена и метана, меньше этилена и больше бутадиена, чем n-парафины. Ароматические углеводороды менее всего пригодны для пиролиза из-за их высокой термостабильности и почти не образуют этилена. Таким образом в результате пиролиза образуется большое количество ненасыщенных соединений, пригодных для получения широкого спектра вторичных продуктов, перечисленных в начале этой главы.

Одним из важнейших направлений использования продуктов пиролиза является синтез основ для производства синтетических масел. Подбирая доступное сырьё с оптимальными физико-химическими свойствами, такими как низкая температура застывания и невысокими вязкостями при низких температурах, обеспечивающих наилучшие эксплуатационные характеристики масел в широком интервале температур. Как правило предпочтение отдается продуктам, называемым низкомолекулярными олефинами $\text{C}_2 - \text{C}_4$.

Широкое применение в качестве основ синтетических моторных масел нашли олигомеры (продукты низкомолекулярной полимеризации) олефинов, получаемых в основном олигомеризацией (сшиванием) в присутствии катализаторов на основе соединений хлоридов алкилалюминия, хлорида титана и других сложных соединений линейных α -олефинов, т.е. олефинов, содержащих двойную связь на конце молекулы.

Преимущества ПАОМ:

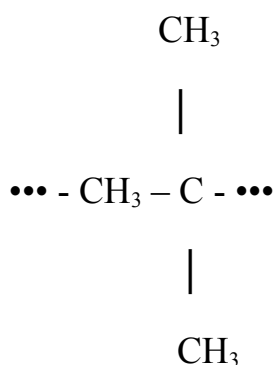
Удовлетворение требований к моторным маслам для двигателей, выполняющих экологические нормы по эмиссии токсичных веществ возможно только при условии использования базовых компонентов с минимальным содержанием или отсутствием серы и ароматических углеводородов, а также высокоэффективных присадок к смазочным маслам.

ПАОМ являются оптимальной масляной средой для проявления поверхностно-активных свойств присадок. Эффективность поверхностно-активных свойств присадок в ПАОМ реализуется при их использовании в составах различных коммерческих масел, в том числе энергосберегающих и долгорботающих. Широкое применение долгорботающих энергосберегающих масел позволит сократить расход топлива и масла, дает возможность уменьшить объем переработки нефти, а также на несколько процентов снизить количество продуктов сгорания, выбрасываемых в атмосферу.

Уникальное сочетание низкотемпературной реологии с термической и химической стабильностью ставит ПАОМ на наиболее высокую ступень среди углеводородных жидкостей. Поэтому производству и применению ПАОМ уделяется в мире все большее внимание.

Одним из важных направлений применения олефинов для производства смазочных масел для широкого круга двигателей является производство вязкостных присадок к маслам, обеспечивающих улучшенные вязкостно-температурные характеристики, позволяющие эксплуатировать технику в широком интервале температур без ухудшения смазывающих характеристик. В промышленной практике такие присадки используются в производстве всесезонных масел, работающих в различных климатических условиях.

В качестве вязкостных присадок в настоящее время используются различные высокомолекулярные соединения, в частности полиизобутилен, который получают методом катионной полимеризации изобутилена в присутствии катализаторов Фриделя - Крафтса и Циглера – Ната.



В промышленном масштабе полиизобутилен производят, осуществляя низкотемпературную полимеризацию изобутилена в присутствии BF_3 или AlCl_3 .

В качестве присадок к смазочным маслам применяют полиизобутилен с молекулярной массой 10 000 – 15 000. В последние годы стали применять аналогичные полимеры с молекулярной массой 1000 – 3000, которые более устойчивы к деструкции в условиях эксплуатации масла в двигателе. За

рубежом полиизобутилен, применяющийся в качестве вязкостной присадки, известен под торговой маркой «опанол» и «эксанол». Широко применяется в качестве вязкостной присадки к моторным маслам 20-37% раствор полиизобутилена в минеральном масле – «паратон».

Добавка полиизобутилена не снижает стабильности против окисления и противокоррозионных свойств масел, не влияет на образование углеродистых отложений и осадков при работе двигателя. Полиизобутилен иногда улучшает противоизносные свойства масел – он адсорбируется на поверхности трущихся деталей и тем самым, очевидно, создает более прочную масляную пленку.

Применение вязкостных присадок определяется в основном их сырьевой базой. В этом отношении представляют большой интерес сополимеры этилена с пропиленом и продукты их термического разложения, сополимеры этилена с другими α -олефинами или диенами.

Механизм действия вязкостных присадок. Загущенные масла являются растворами высокомолекулярных соединений в дистиллятных маслах. Макромолекулы присадок по размерам в сотни раз превосходят молекулы масла, поэтому растворение полимера в масле приводит к повышению вязкости.

Повышение индекса вязкости масел при добавлении вязкостных присадок можно объяснить так. Под влиянием колебательно-вращательных движений макромолекулы полимера принимают в растворах самые разнообразные формы. В разбавленных растворах макромолекулы менее зависят друг от друга в своем тепловом движении, поэтому конформационный набор их весьма разнообразен. При этом вязкость разбавленных растворов вязкостных присадок мало зависит от температуры, и загущенные масла имеют высокий индекс вязкости. С увеличением концентрации вязкостных присадок в маслах расстояние между молекулами быстро сокращается, появляется межмолекулярное взаимодействие и набор конформаций, принимаемых макромолекулами обедняется. Поэтому максимум значения индекса вязкости соответствует определенному значению концентрации вязкостной присадки. Дальнейшее повышение ее концентрации в масле приводит к уменьшению индекса вязкости загущенных масел. Известно, что загущенные масла при высоких температурах имеют более высокую, а при отрицательных температурах более низкую вязкость по сравнению с обычными (незагущенными) маслами, т.е. сочетают в себе свойства летних и зимних масел. Это объясняется тем, что в холодном масле макромолекулы, будучи свернуты в «клубки», не изменяют его вязкости, а распрямляясь при нагревании увеличивают вязкость загущенного масла по сравнению с базовым.

Ацетиленовые углеводороды (алкины).

Ацетиленовыми углеводородами называют такие соединения углерода с водородом, в молекуле которых имеются атомы углерода, затрачивающие на соединение с соседним атомом углерода три валентности, т.е образуют тройную связь с sp гибридизацией орбит. Общая формула гомологического ряда имеет вид:



Номенклатура

Ацетиленовые углеводороды называют, пользуясь теми же правилами, что и в случае предельных углеводородов, но суффикс $-АН$ заменяют суффиксом $-ИН$. Главная цепь выбирается так, чтобы в нее попала тройная связь.

$CH\equiv CH$ (этин (ацетилен)); $CH\equiv C - CH_3$ пропин;

$H_3C - C\equiv C - CH_3$ 2-бутин;

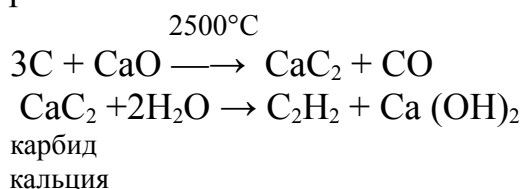
$CH\equiv C - CH - CH_3$ 3-метил-1-бутин



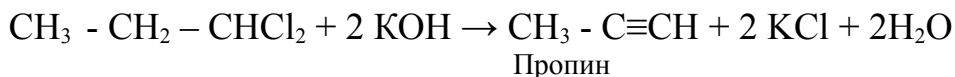
Способы получения

Ацетилен и его гомологи можно получить следующими способами:

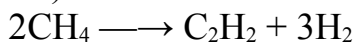
- 1) При разложении водой карбида кальция, который, в свою очередь получают прокаливанием смеси угля и негашеной извести (CaO) в электропечах:



- 2) Из дигалогенпроизводных, содержащих два атома галогена при одном углеродном атоме или двух соседних, действием спиртового раствора щелочи.:



- 3) Из природного газа или углеводородов нефти при термическом разложении (крекинге): $1500^\circ C$

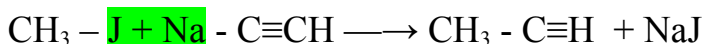


или при пиролизе смеси метана с его гомологами:

$1200^\circ C$



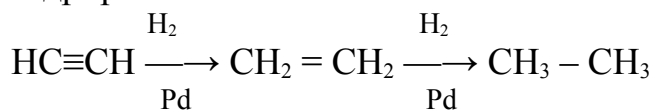
- 4) Алкилированием металлических производных ацетилена:



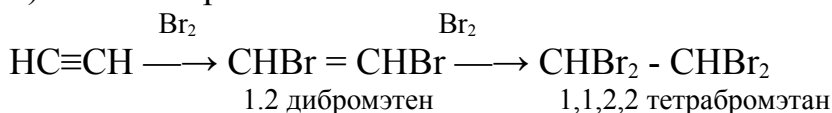
Химические свойства

Реакции присоединения по $C\equiv C$ связи:

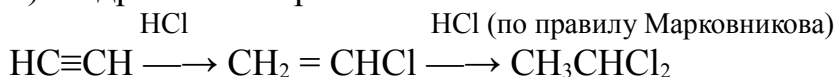
1) Гидрирование.



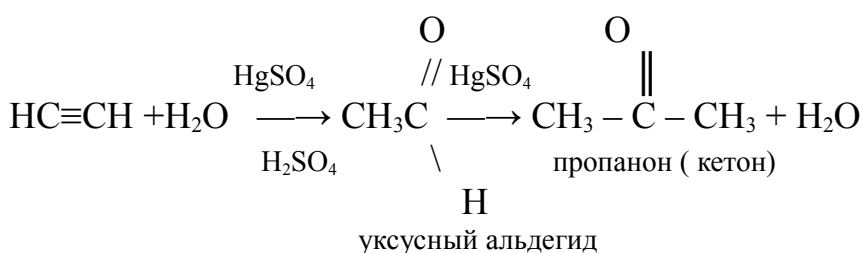
2) Галогенирование



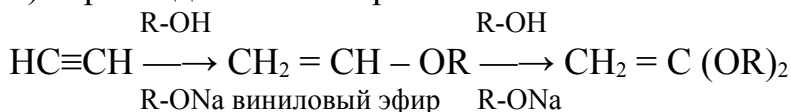
3) Гидрогалогенирование



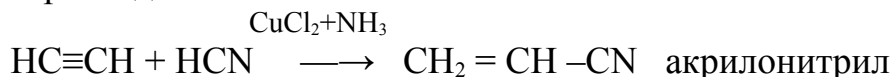
4) Гидратация (реакция Кучерова)



5) Присоединение спиртов

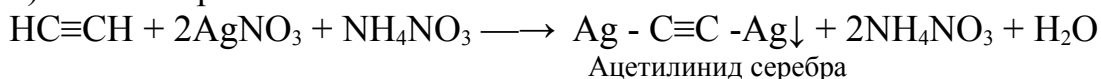


6) Присоединение синильной кислоты.

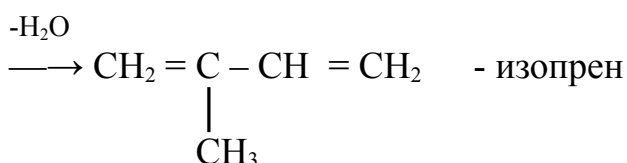
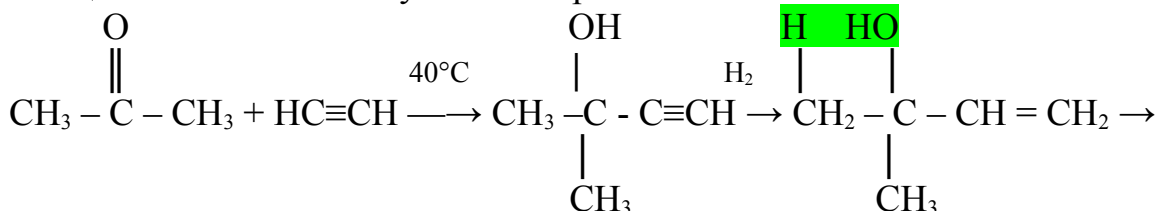


Реакции замещения по $\equiv C-H$ связи

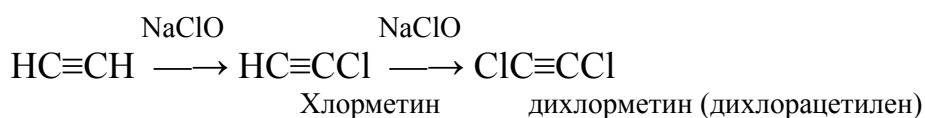
1) Металлирование



2) Конденсация ацетилена с карбонильными соединениями. Имеют большое практическое применение. Так, по реакции Фаворского из ацетилена можно получить изопрен:

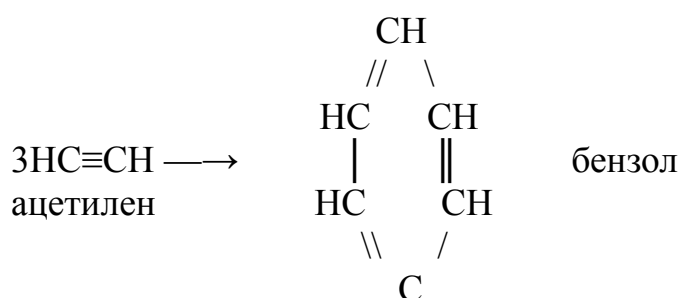


3) Замещение водорода галогенами. При действии гипогалогенитов

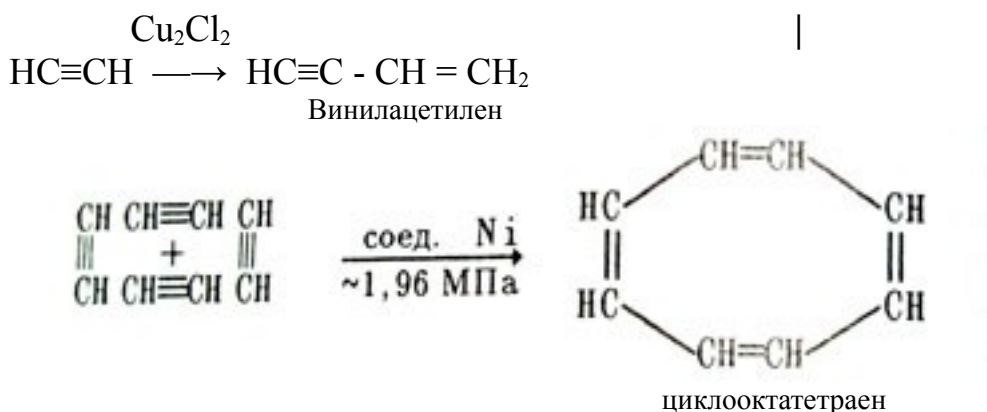


Полимеризация

а) при нагревании с активированным углем (из ацетилена образуется бензол)



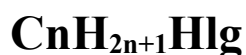
б) линейная полимеризация с комплексными солями меди:



Моно – и полигалогенопроизводные углеводороды.

Галогенпроизводными называются такие углеводороды, в которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов. Существуют предельные и непредельные моно – и поли галогенопроизводные.

Моногалогенопроизводные предельных углеводородов носят название галогеналкилов и имеют общую формулу вида:



В зависимости от положения атома галогена, характера атома углерода, с которым атомы галогена связаны, различают:

Первичные – R – CH₂ – Cl; вторичные – R₂ – CH – Cl; третичные R₃C – Cl

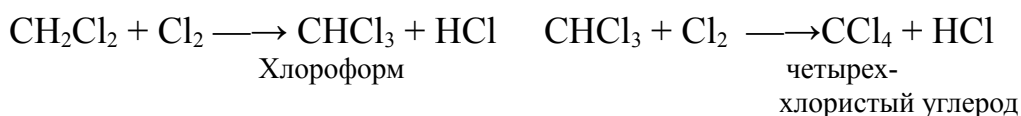
Номенклатура

Название галогенпроизводных строится из названий соответствующих им предельных углеводородов добавлением названия галогена с цифрой, указывающей его положение в цепи.

$\text{CH}_3 - \text{Cl}$ хлорметан; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$ хлорэтан; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ 1-хлорпропан
 $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$ 2-хлорпропан; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ 1-хлорбутан.

Способы получения

- 1) **Галогенирование.** Предельные углеводороды вступают в реакцию со всеми галогенами. Наиболее легко замещается водород в наименее гидрогенизированном (третичном) атоме углерода.



- 2) **Замещение гидроксильных групп спиртов** Легче всего замещается гидроксил у третичного атома углерода. $\text{R OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{R-Cl} + \text{H}_2\text{O}$

Химические свойства

Галогеналкиды – один из наиболее реакционноспособных классов органических соединений. С их помощью в различные органические соединения вводят алкильные радикалы, они являются алкилирующими реагентами.

- 1) **Каталитическое гидрирование** $\text{R} - \text{J} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{R} - \text{H} + \text{HJ}$

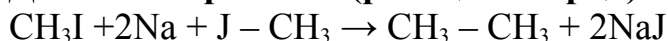
- 2) **Замена галогена**



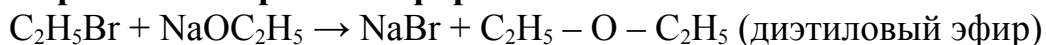
- 3) **Гидролиз**



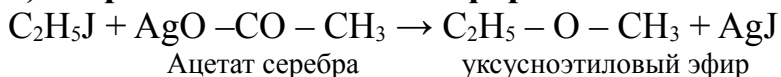
- 4) **Дегалогенирование (реакция Вюрца)**



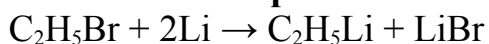
- 5) **Образование простых эфиров**



- 6) **Образование сложных эфиров**



- 7) **Синтез металлоорганических соединений.**



Полигалогенпроизводные предельных углеводородов.

Полигалогенпроизводные могут иметь одинаковые или разные атомы галогенов у одного и того же или разных атомов углерода.

Галогенпроизводные с атомами галогена у одного и того же атома углерода называются *геминальными*, а у рядом стоящих *вицинальными*.

Номенклатура

Названия полигалогенопроизводных строятся из названий соответствующих им предельных углеводородов, указанием количества заместителей – ди; - три; -тетра; -пента; -гекса и т.д. добавлением названия галогена с цифрой, указывающей положение в цепи.

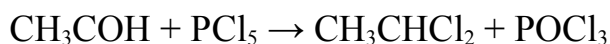
CH_2Cl_2 дихлорметан; CHCl_3 трихлорметан; CCl_4 тетрахлорметан

$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$ 1,1 дихлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ 1,2 – дихлорэтан

$\text{CHCl}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ 1,1,2 – трихлорэтан; $\text{CCl}_3 - \text{CHCl}_2 - 1.1.1.2.2$ пентахлорэтан

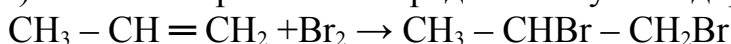
Способы получения.

- 1) Геминальные дигалогенпроизводные образуются при действии пентагалогенидов фосфора на альдегиды и кетоны:



Уксусный альдегид 1,1 - дихлорэтан

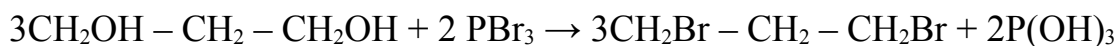
- 2) Галогенирование непредельных углеводородов.



Пропен

1,2 - дибромпропан

- 3) Воздействие галогенидов фосфора на многоатомные спирты.



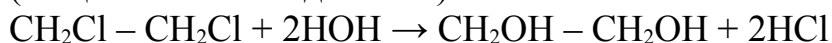
1,4 пропандиол

1,4 – дибромпропан

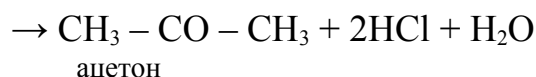
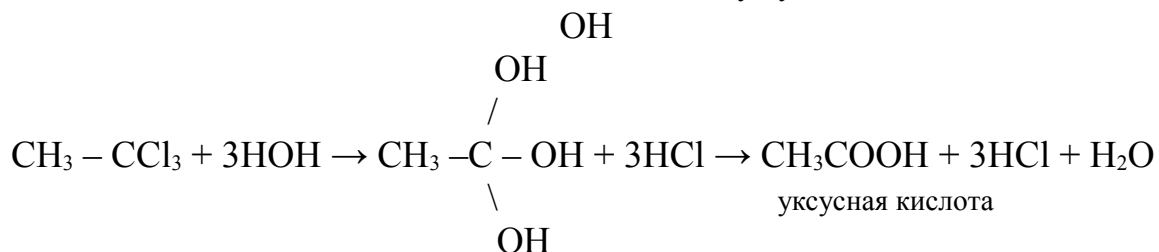
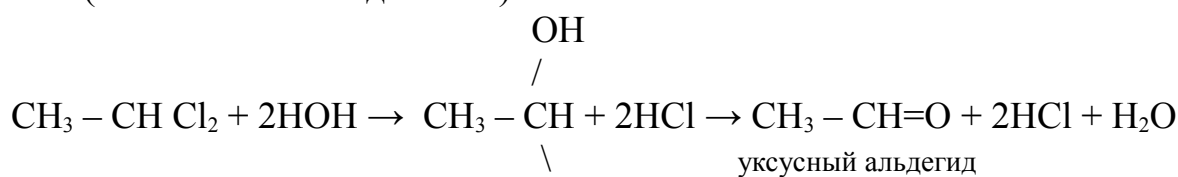
Химические свойства

- 1) Гидролиз

(вицинальные соединения)



(геминальные соединения)



- **Моно и полигалогенпроизводные углеводороды** – используются в качестве растворителей (*дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод* и др.) а также в качестве хладагентов.

Одно – многоатомные спирты

Спиртами или алкоголями называют органические соединения, содержащие одну или несколько функциональных гидроксильных групп (продукты первой стадии окисления углеводородов).

Спирты могут быть предельными и непредельными. Атомность спиртов определяется числом гидроксильных групп.

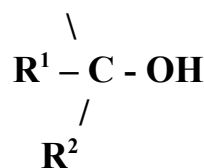
Предельные одноатомные спирты имеют общую формулу:



В зависимости от того, при каком углеродном атоме, первичном, вторичном или третичном, находится гидроксил, различают спирты

первичные $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{OH}$. Третичные R

вторичные R



Одноатомные $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$; двухатомные $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
(гликоли)

Трехатомные $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
(глицерин)

Номенклатура

Название спирта образуется из названия соответствующего предельного углеводорода с добавлением к суффиксу *-АН* суффикса *-ОЛ* с указанием номера углеродного атома, при котором находится гидроксил:

CH_3OH – метанол; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ – этанол; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ – 1-пропанол;

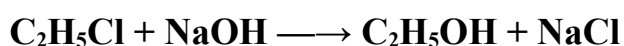
$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 - 2\text{-пропанол}$;
 $\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} - 2\text{-метил-2-пропанол}$

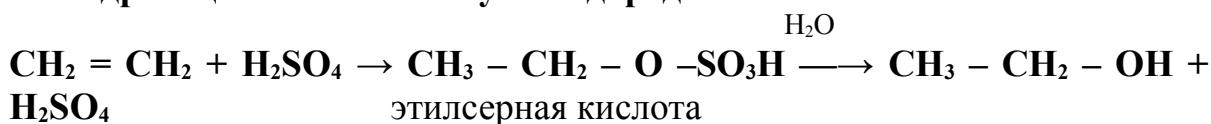
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ – 1-бутанол
 $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$ - 2 метил – 1 пропанол
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$

Способы получения

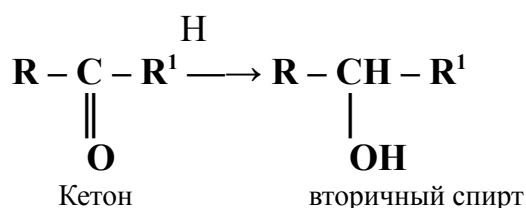
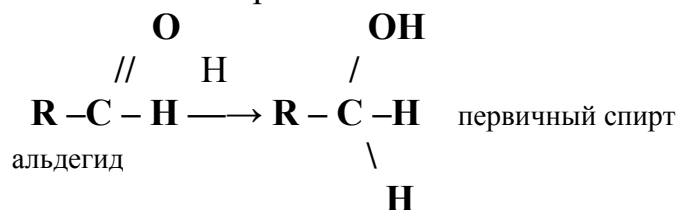
1. Взаимодействие галогенпроизводных со щелочами:



2. Гидратация этиленовых углеводородов:

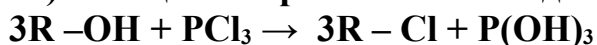


3. Восстановление альдегидов и кетонов. В присутствии катализатора (Ni, Pt, Pd, Co) альдегиды при восстановлении переходят в первичные спирты, а кетоны – во вторичные:



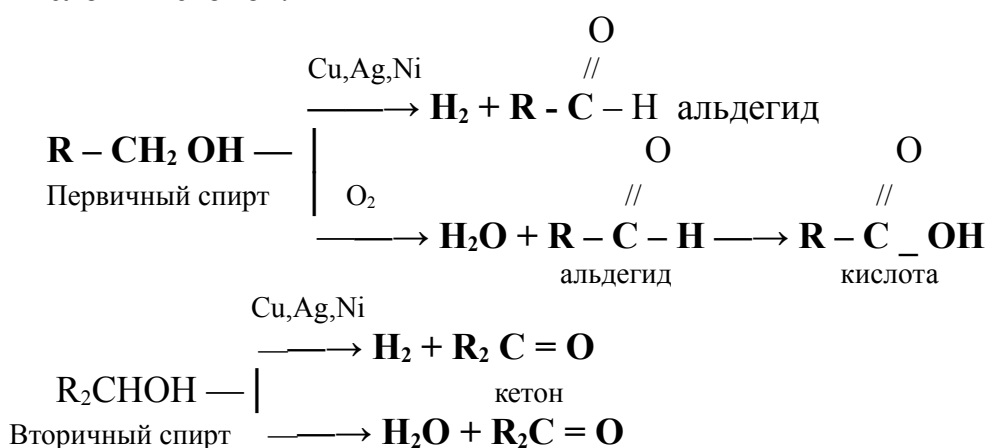
$R - OH + HCl \rightarrow R - Cl + H_2O$ Третичные спирты вступают в эту реакцию значительно легче вторичных и первичных. Вторичные – легче первичных.

б) Реакция спиртов с галогенидами фосфора



Реакции с участием OH – группы и H – атомом соседнего или ближайшего.

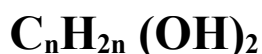
Окисление Первичные спирты дают альдегиды (при дальнейшем окислении – кислоты), вторичные спирты – кетоны, третичные спирты окисляются трудно с разрывом углеродной цепи с образованием смеси кислот и кетонов.



Двухатомные спирты (гликоли).

Гликолями называются углеводороды, в которых два атома водорода замещены двумя гидроксильными группами. Два гидроксила у одного атома углерода обычно не удерживаются, а образуются альдегиды или кетоны. С выделением воды.

Общая формула гомологического ряда предельных гликолей имеет вид:



Изомерия.

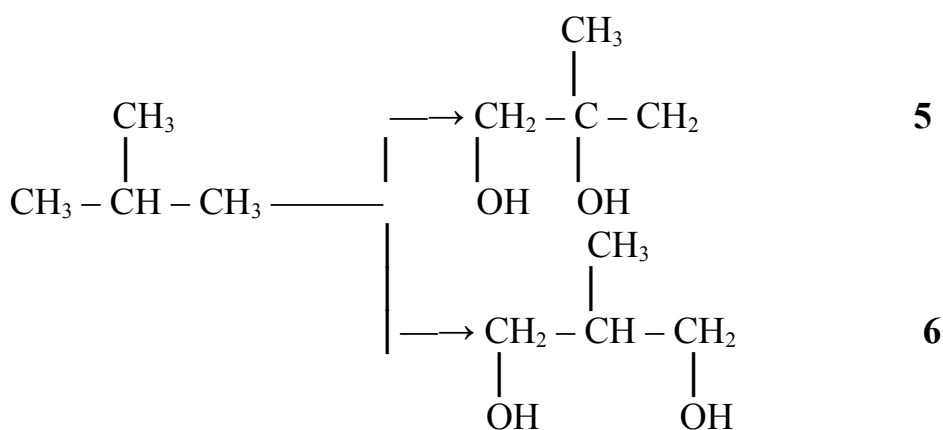
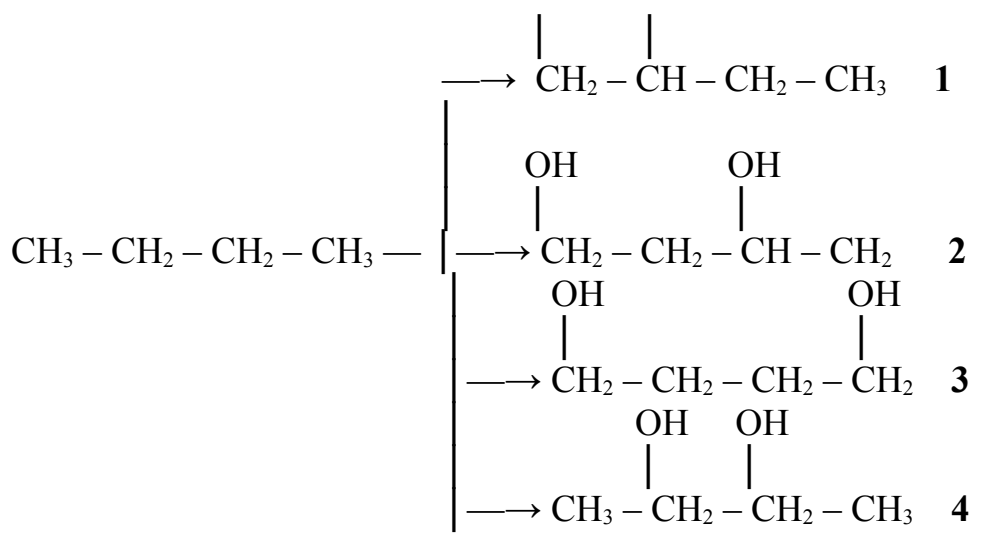
В зависимости от расположения гидроксильных групп различают α – гликоли (группа OH у рядом стоящих групп атомов. Примеры 1,4,5);

β – гликоли (группа OH в 1,3 положении по отношению друг к другу. Примеры 2,6);

γ – гликоли (группа OH в 1,4 положении относительно друг друга. Пример 3). δ – гликоли и т.д.

Различают гликоли по характеру углеродных атомов, несущих гидроксильные группы, первично-вторичные (пример 1,2). Двупервичные (пример 3,4). Первично-третичные (пример 5) и т.д.

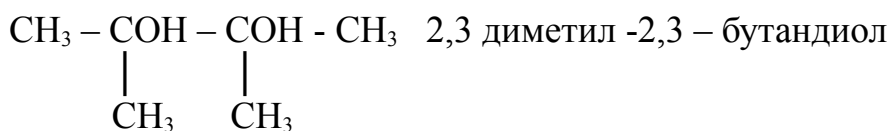
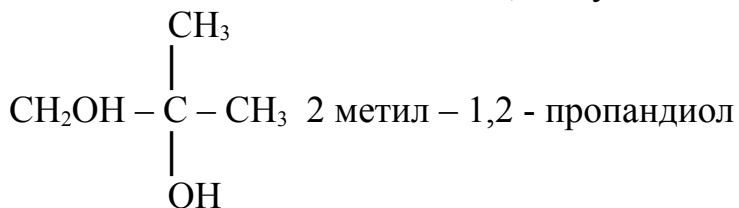




Номенклатура.

Название гликолей образуется путем добавления к названию предельного углеводорода суффикса - *ДИОЛ* и указания номера углеводородных атомов, несущих гидроксильные группы.

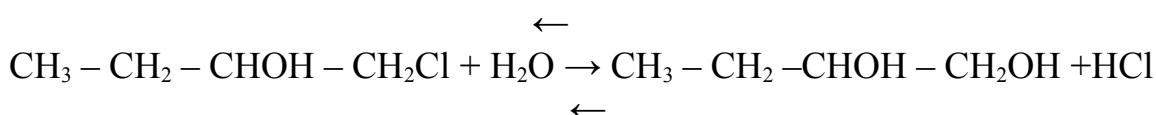
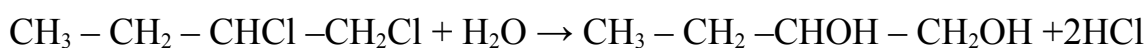
$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ – этандиол; $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ 1,2 – пропандиол;
 $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ -1,3 – бутандиол;



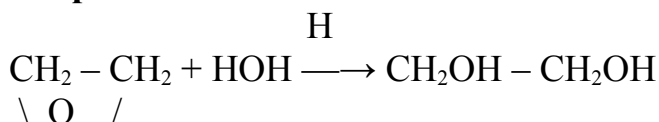
Способы получения двухатомных спиртов.

Для получения гликолей можно применить те же способы, что и для одноатомных спиртов.

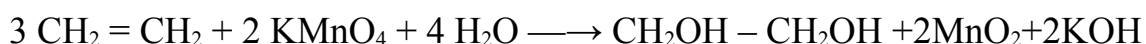
1. Гидролиз дигалогенпроизводных предельных углеводородов:



2. Гидратация α – окисей:



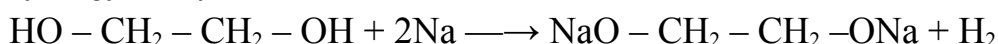
3. Окисление олефинов (реакция Вагнера)



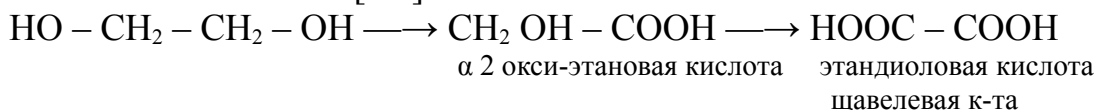
Химические свойства.

Свойства гликолей аналогичны свойствам одноатомных спиртов. Но они могут вступать в реакцию как с участием одной, так и обеих гидроксильных групп.

1. С щелочными металлами гликоли образуют полные и неполные гликоляты:

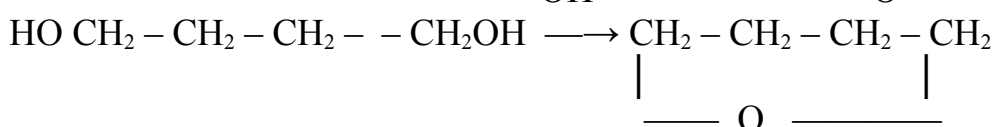
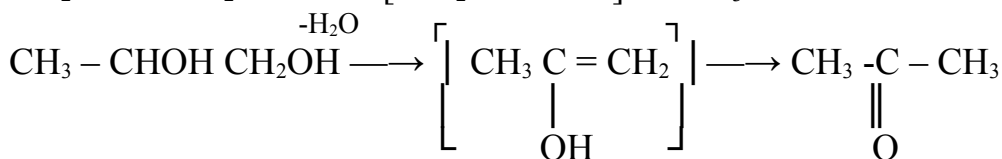


2. Окисление [O]

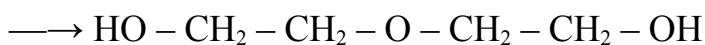
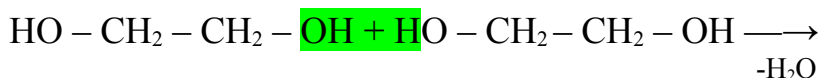


3. Внутри и межмолекулярная гидратация:

Внутримолекулярная гидратация:



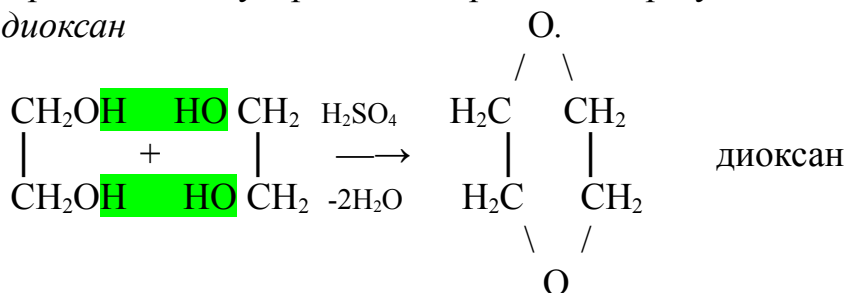
Межмолекулярная гидратация:



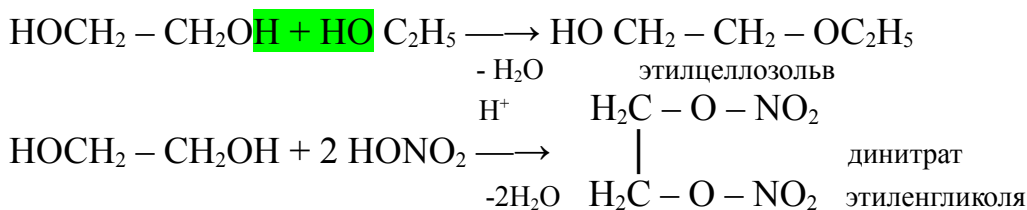
этот процесс может идти и дальше с образованием полимера



При межмолекулярной дегидратации образуется и циклический продукт – диоксан



Образование простых и сложных эфиров:



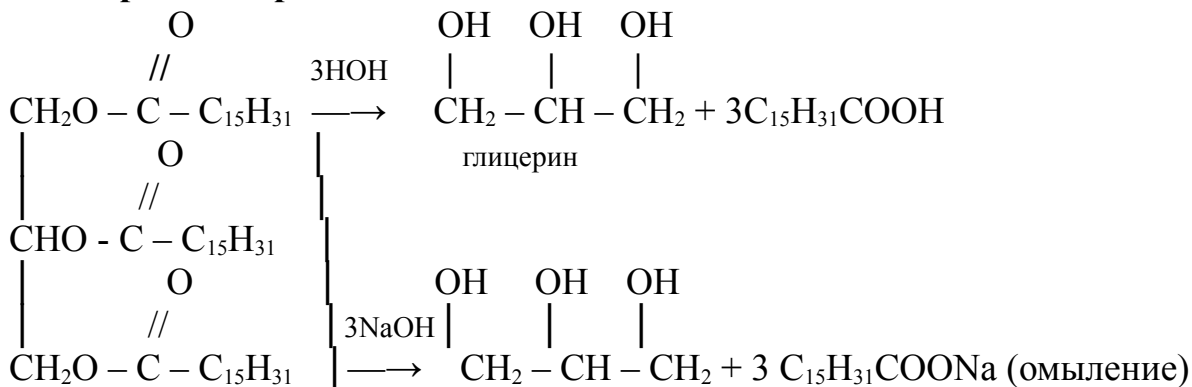
Трехатомные спирты

Трехатомными спиртами называются углеводороды, у которых три атома водорода замещены тремя гидроксильными группами.

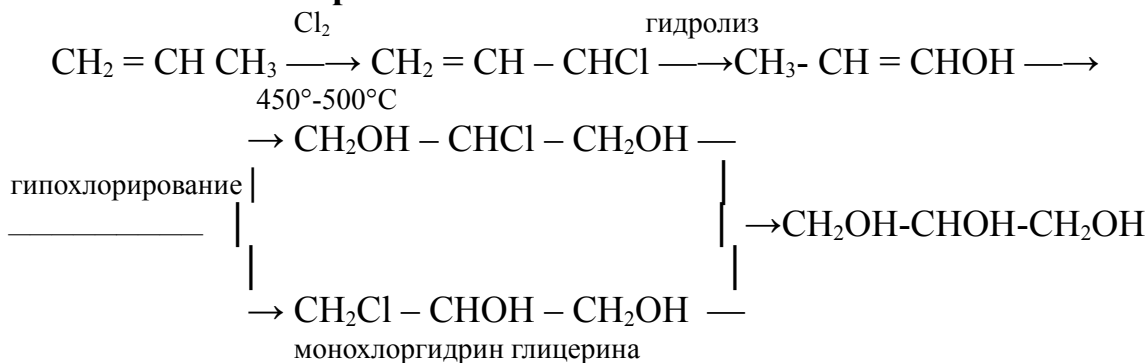
Названия трехатомных спиртов образуется путем добавления к названию предельного углеводорода суффикса –**ТРИОЛ** и указание номера углеводородных атомов, несущих гидроксильные группы:

Способы получения

1. Гидролиз жиров:

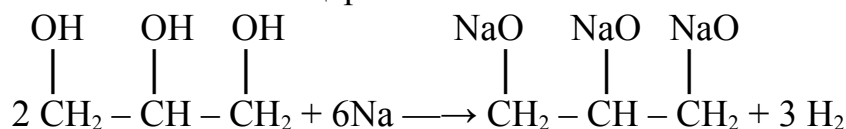


2. Синтез полипропилена

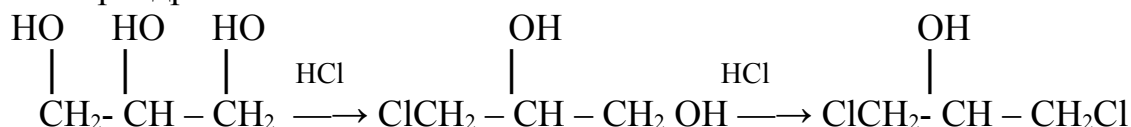


Химические свойства

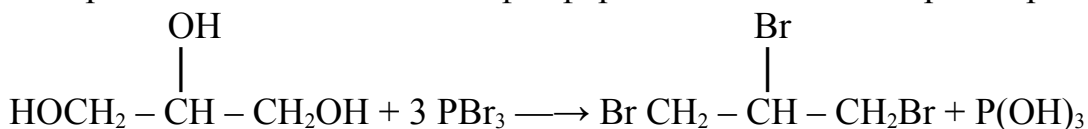
1. С щелочными металлами трехатомные спирты образуют полные и неполные глицераты:



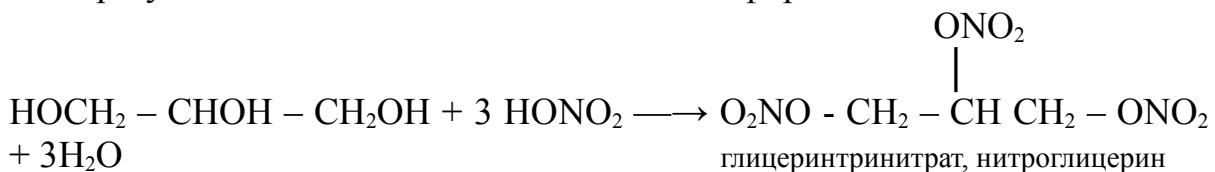
2. При взаимодействии с галогенводородами получают моно и дихлоргидрины.



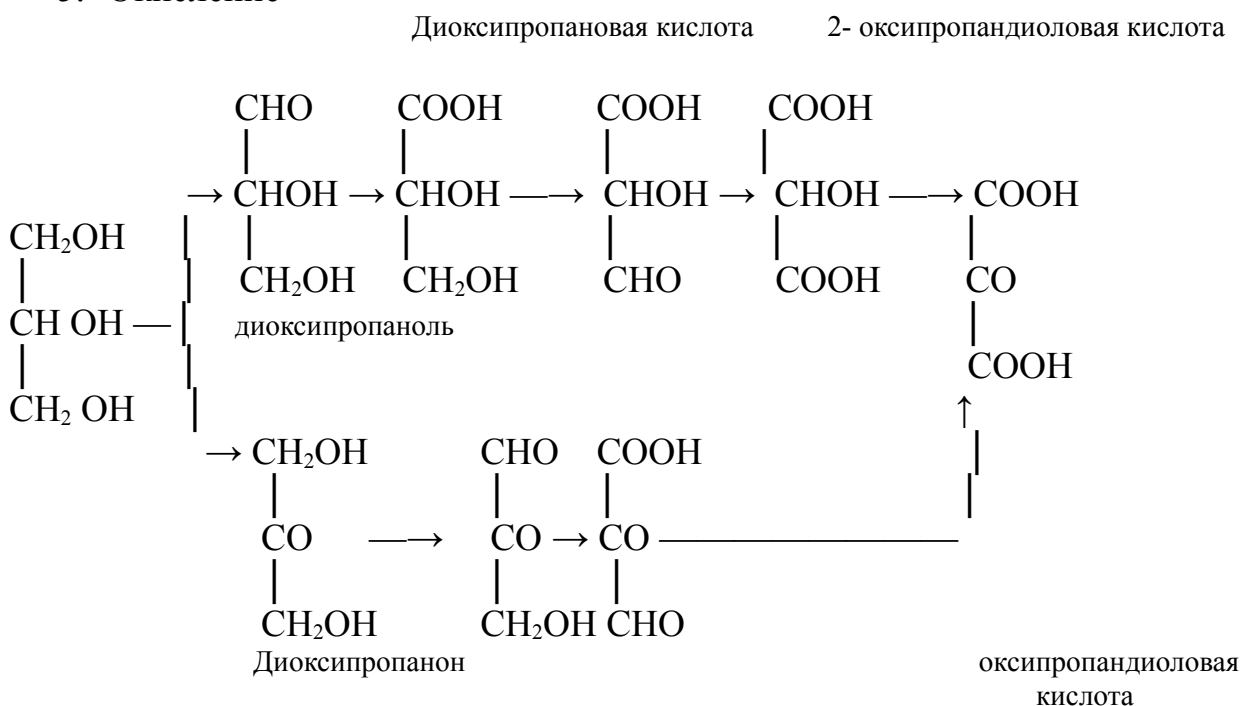
3. При действии галогенидов фосфора замещаются все три гидроксила:



4. При взаимодействии с неорганическими и органическими кислотами образуются полные и неполные сложные эфиры:



5. Окисление



Одно и многоатомные спирты

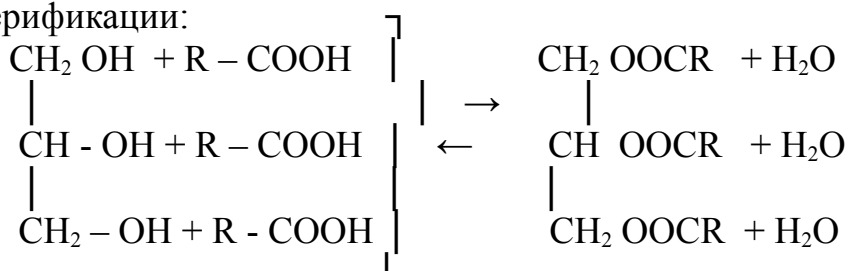
а) одноатомные спирты (глкоголи) пример *метиловый спирт* CH_3OH компонент антиводокристаллизационной жидкости «жидкость И», растворители *бутиловый и-пропиловый* и др спирты.

б) Многоатомные спирты – двухатомные (гликоли) применяются в качестве антифризов, трехатомный спирт – глицерин и т.д.

В качестве гликоля обычно применяют моноэтиленгликоль (МЭГ), реже полипропиленгликоль (МПП) , МПП имеет ряд преимуществ по сравнению с МЭГ, т.к. первый нетоксичен, но с другой стороны он значительно дороже, а также его производство на данный период времени как в стране, так и в мире не способно удовлетворить потребности в охлаждающих жидкостях, что делает его неконкурентоспособным на рынке в обозримой перспективе.

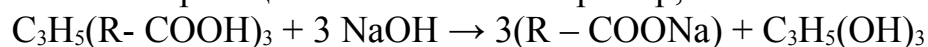
Непредельные спирты – неустойчивые спирты пример - *виниловый*, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ изомеризуется в уксусный альдегид. Устойчивый – *аллиловый спирт* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Широкое применение при производстве консистентных смазок для наземной техники и летательных аппаратов получили глицериды – т.е сложные эфиры глицерина с жирными кислотами, образующихся по реакции этерификации:

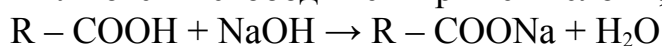


Реакции этого типа являются обратимыми. Под действием ряда факторов, (например гидролиза) и под действием щелочей глицериды расщепляются на глицерин и свободные жирные кислоты.

При действии щелочей на глицериды жирные кислоты получают не в свободном состоянии, а в виде солей, называемых мылами, а реакция называется реакцией омыления. Например,

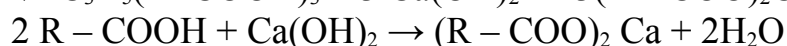
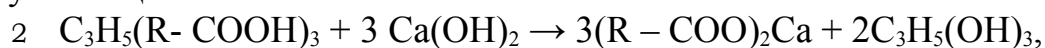


Омыляются и свободные жирные кислоты, как например



Только в этом случае выделяется вода.

Аналогичные реакции происходят и при омылении жирных веществ другими щелочами:



В составе растительных и животных жиров входят различные насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты и их глицериды. Причем предельные кислоты и их глицериды преобладают в твердых (в частности животных) жирах, а непредельные – в жидких (растительных). Наличие в жирах непредельных соединений приводят к получению менее химически стабильных загустителей, склонных к окислению и разложению.

В последние десятилетия для замены растительных жиров широкое применение при варке мыл – загустителей консистентных смазок – получили синтетические жирные кислоты (СЖК). СЖК омыляют так же, как и естественные.

В зависимости от того, какие щелочи применимы при омылении естественных кислот или СЖК для получения загустителей, консистентные смазки подразделяют на натриевые, кальциевые, алюминиевые, литиевые, бариевые и т.д.

Применяются консистентные смазки на смешанной основе, так например кальциево-натриевые и др. От вида загустителя в значительной степени зависят многие свойства консистентных смазок.

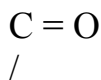
Кальциевые смазки отличаются хорошей водоупорностью и широко используются в узлах трения, работающих в контакте с водой. Они работоспособны при температурах до 100°C, а при более высоких температурах разжижаются и вытекают из узла трения.

Натриевые смазки применяются при повышенных температурах и сохраняют свои свойства до 110 – 200°C. Высокотемпературные смазки готовятся на высоковязких остаточных маслах. На СЖК могут изготавливаться особо термостойкие смазки. Натриевые смазки, предназначенные для использования при низких температурах, готовятся на маловязких основах с хорошими низкотемпературными свойствами. Натриевые смазки не могут использоваться в условиях непосредственного контакта с водой, т.к. натриевые мыла хорошо растворяются в воде.

Литиевые смазки можно применять до температур 120-150°C. Они имеют хорошие вязкостно-температурные характеристики и надежно работают при низких температурах. Они устойчивы к воздействию воды и способны работать во влажной атмосфере. Литиевые смазки наиболее распространены в настоящее время для смазки узлов трения.

Альдегиды и кетоны.

Альдегидами и кетонами называются производные углеводов, содержащие карбонильную группу



В молекуле альдегида по крайней мере одна валентность карбонильной группы затрачивается на соединение с атомом водорода, а другая с радикалом предельного или непредельного ряда. В случае кетонов обе валентности карбонильной группы затрачиваются на соединение с радикалами.

Н

/

Общая формула альдегидов $\text{R} - \text{C} = \text{O}$; $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{CHO}$

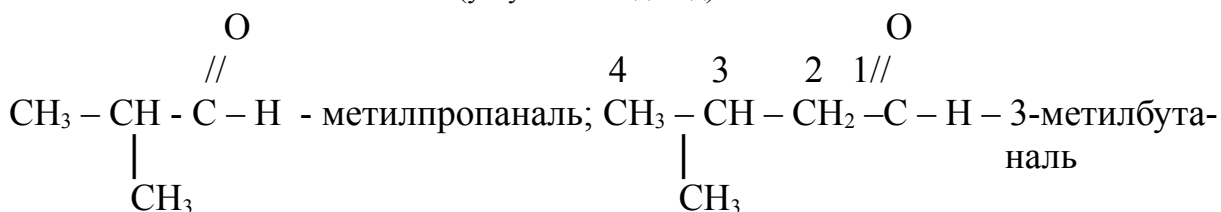
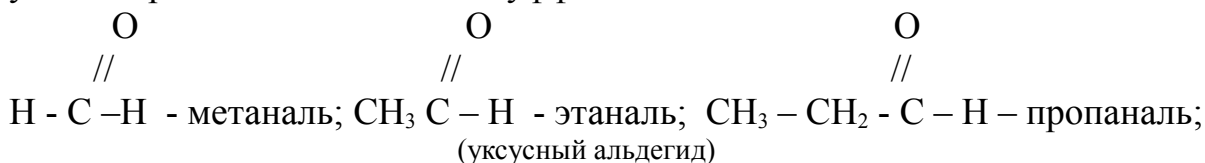
О

//

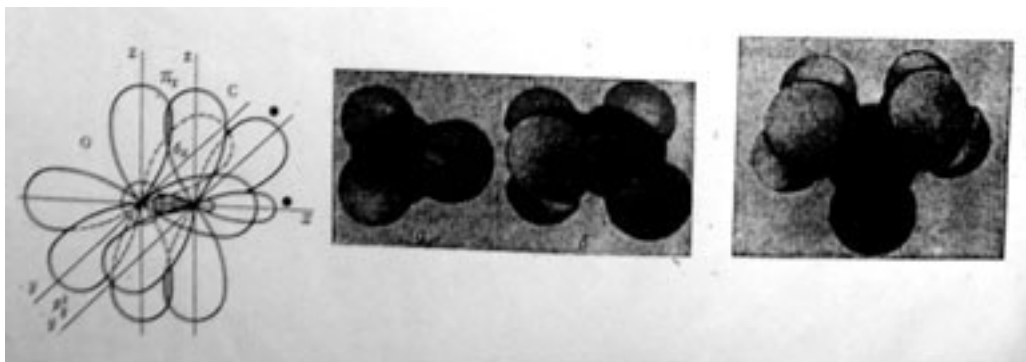
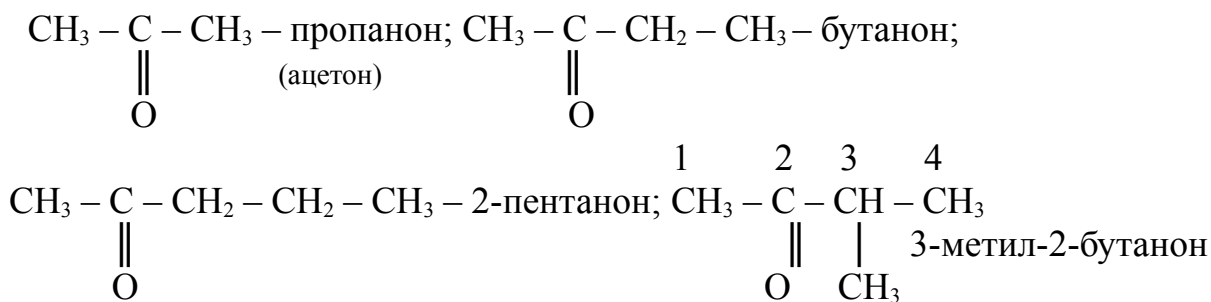
Общая формула кетонов $\text{R} - \text{C} - \text{R}$; $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \text{CO} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

Номенклатура

Названия альдегидов образуются из названий предельных углеводородов с добавлением суффикса *-АЛЬ*.



Названия кетонов образуются из названий предельных углеводородов добавлением суффикса *-ОН* и указанием номера атома углерода, связанного с карбонильным углеродом:



электронная модель
карбонильной группы

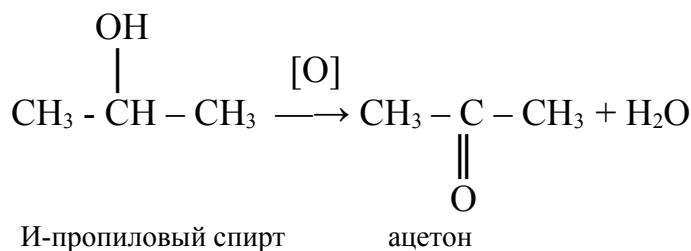
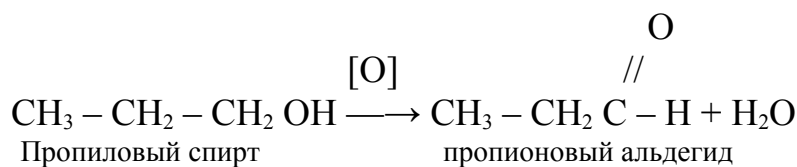
Модели молекул
метанали и этанали

Модель молекулы
ацетона

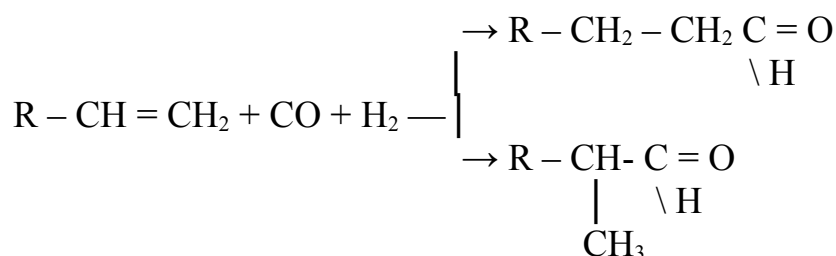
Способы получения альдегидов и кетонов.

Альдегиды и кетоны получают рядом общих методов:

1. Окисление (дегидрирование спиртов) . При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, а вторичных – кетоны:

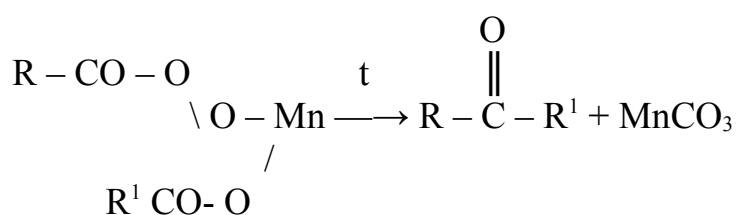


2. Оксосинтез – прямое присоединение CO и H₂ к алканам:



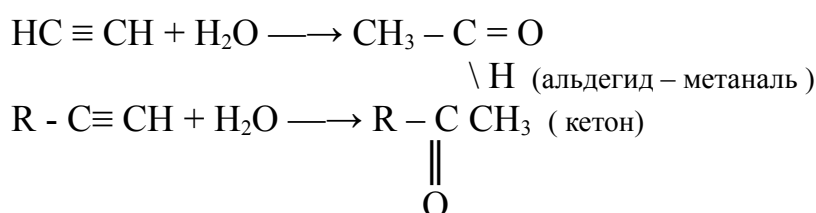
Так получают альдегиды в промышленности. Реакцию проводят при нагревании (100 – 200°C) и давлении (до 19,6 мПа) в присутствии катализатора (Co + ThO₂ + MgO).

3. Пиролиз солей. При пропускании паров карбоновых кислот над катализатором (MnO₂ или ThO₂) при высокой температуре образуются их соли, которые затем подвергают пиролизу:



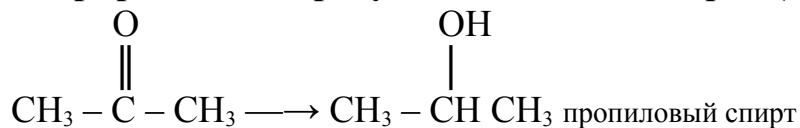
Характер образовавшихся продуктов зависит от строения радикалов кислот. При одинаковых радикалах образуются симметричные кетоны, при разных радикалах – несимметричные. Если одна из взятых кислот муравьиная, то получают альдегиды.

4. Гидратация ацетиленов и его гомологов (реакция Кучерова)

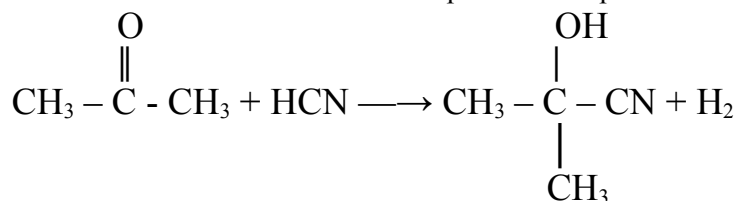
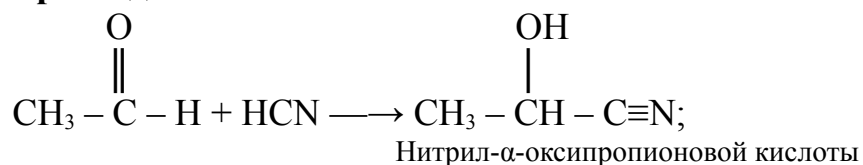


Химические свойства.

1. Гидрирование в присутствии катализаторов (Ni, Co, Cu, Pt, Pd):



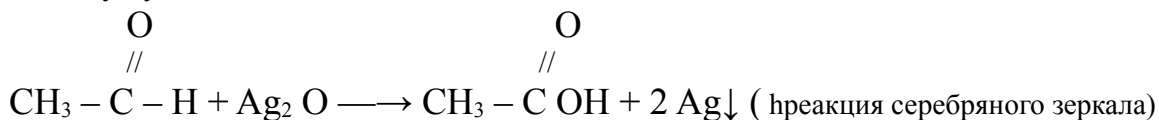
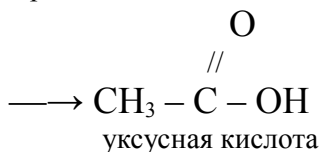
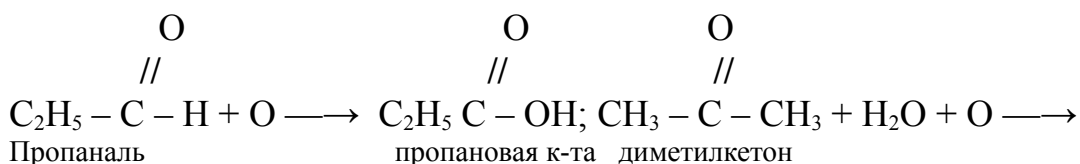
2. Присоединение синильной кислоты:



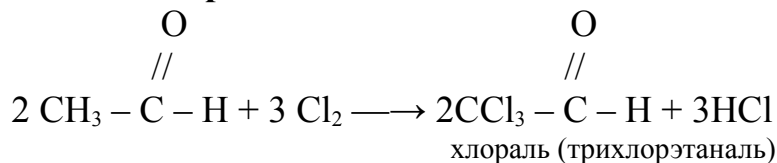
Нитрил - α - оксиизомазляной кислоты

3. Окисление

Окисление альдегидов приводит к образованию кислот без изменения углеродного скелета и числа углеродных атомов, а кетоны окисляются с образованием двух более простых кислот или кислоты и кетона:



4. Галогенирование



Альдегиды и кетоны

Альдегид - *Формальдегид* $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ сырье для производства

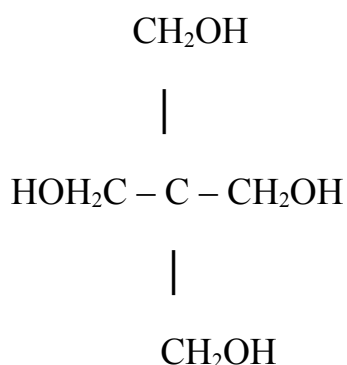


фенолформальдегидных смол и пластических масс

Кетон – *ацетон* $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ растворитель, *метилэтилкетон* и др.



В качестве основы для производства синтетических авиационных масел нашел широкое применение эфир пентаэритрита (ПЭТ). Пентаэритрит получают взаимодействием формальдегида с ацетальдегидом в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Имеет формулу $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$



В результате реакции этерификации с синтетическими жирными кислотами $\text{C}_5 - \text{C}_9$ получают эфир пентаэритрита, обладающий хорошими высокотемпературными свойствами. Масла на его основе успешно выдерживают температуру до 200°C без изменения своих физико-химических характеристик.

Карбоновые кислоты.

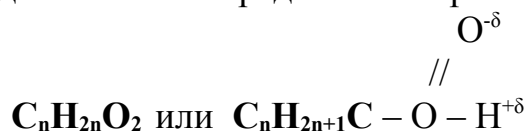
Органическими карбоновыми кислотами называют производные углеводородов, которые содержат в молекуле одну или несколько карбоксильных групп – COOH . Карбоксильную группу можно рассматривать как формальное сочетание карбонильной группы и гидроксила (карбоксил). В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, карбоновые кислоты делят на предельные и непредельные.

Число карбоксильных групп определяет основность кислот. Кислоты с одной карбоксильной группой называют одноосновными, а с двумя – двухосновными и т.д.

По числу углеродных атомов в радикале различают кислоты низшие и высшие.

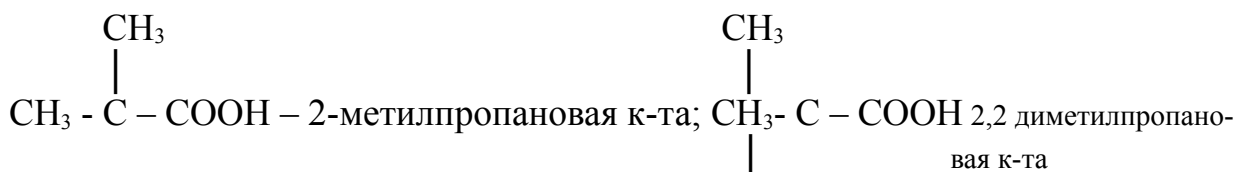
Номенклатура

Одноосновные предельные карбоновые кислоты имеют общую формулу:



Названия карбоновых кислот образуются из названий соответствующих предельных углеводородов с добавлением слова *КИСЛОТА*:

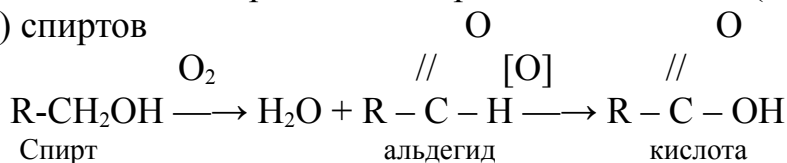
H- COOH – метановая (муравьиная) к-та; CH₃ – COOH этановая (уксусная);



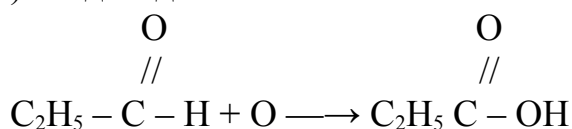
Способы получения.

1. Окисление первичных спиртов и альдегидов (оксосинтез):

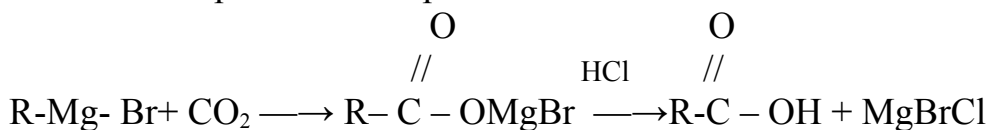
а) спиртов



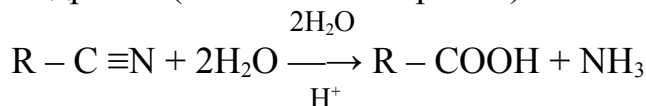
б) альдегидов



2. Синтез через металлоорганические соединения.

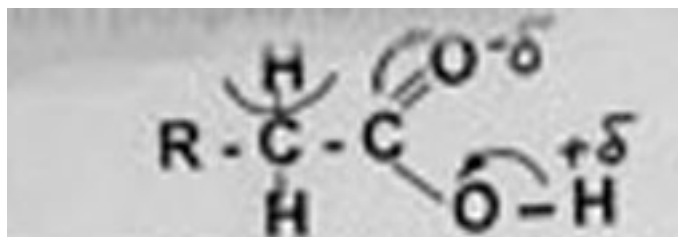


3. Гидролиз (омыление нитрилов)



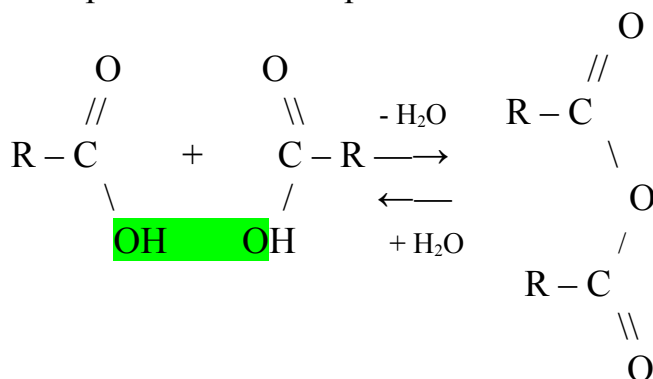
Химические свойства

Химические свойства карбоновых кислот определяются взаимным влиянием атомов карбоксильной группы, в которой электронная плотность смещена в сторону электрофильного атома – кислорода.

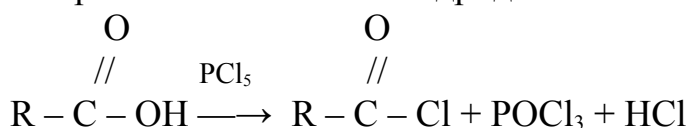


1. Образование солей с металлами и оксидами.
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

2. Образование ангидридов:

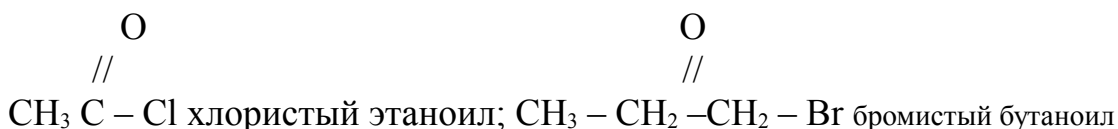
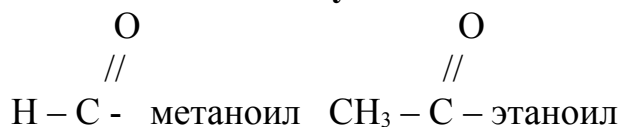


3. Образование галогенангидридов:



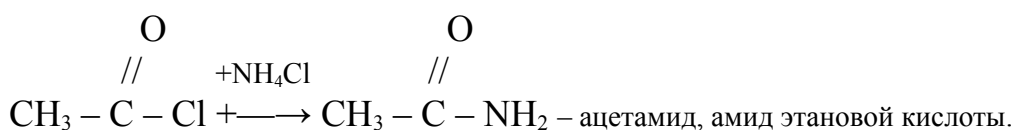
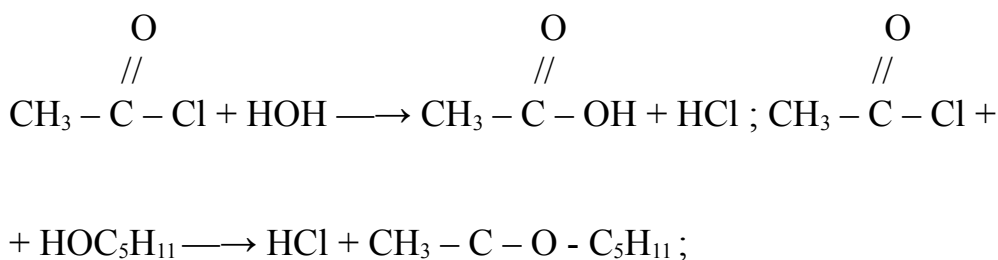
Галогенангидриды называют по кислоте и галогену: например, хлорангидрид уксусной кислоты, или кислотному радикалу АЦИЛУ

Ацилы имеют следующие названия:

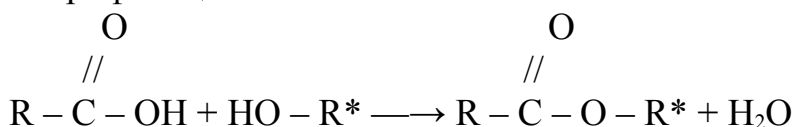


4 Ацилирование - галогенангидриды обладают высокой реакционной способностью. Атом галогена, связанный с ацильной группой чрезвычайно подвижен и вступает в реакции обмена. Это происходит при взаимодействии галогенангидридов с соединениями, содержащими атом металла или активный (подвижный) атом водорода. Такие реакции

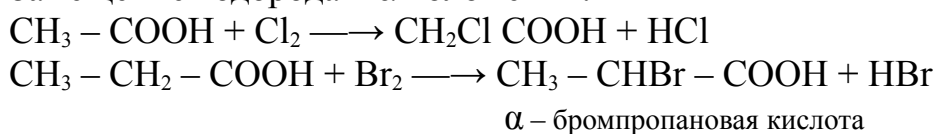
называются реакциями ацилирования, т.к. они позволяют ввести в молекулу многих веществ ацильный радикал:



5. Этерификация



6. Замещение водорода в α положении.



Непредельные одноосновные карбоновые кислоты.

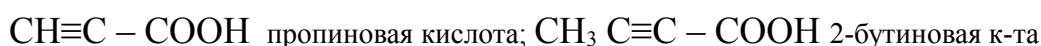
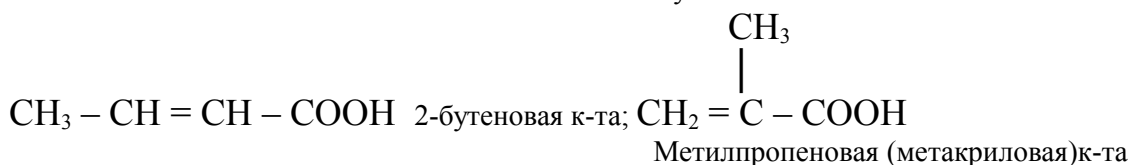
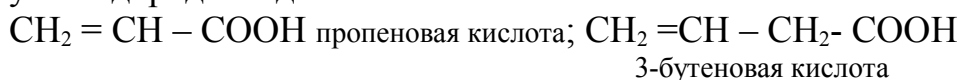
Непредельные одноосновные кислоты имеют общую формулу:

Этиленового ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-1} - \text{COOH}$;

ацетиленового и диенового ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-3} - \text{COOH}$

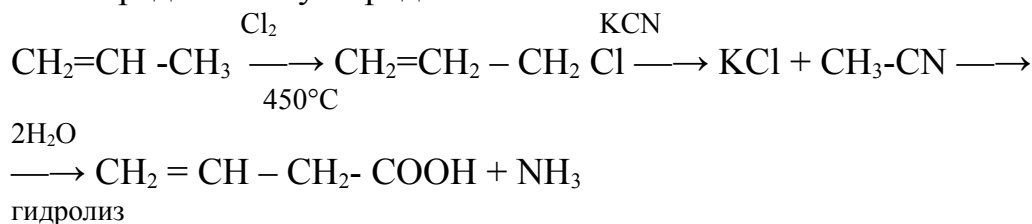
Номенклатура.

Названия одноосновных непредельных карбоновых кислот образуются из названий соответствующих непредельных углеводородов с добавлением слова *КИСЛОТА*:

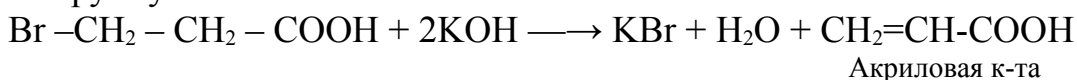


Способы получения.

1. Из непредельных углеродов по схеме:

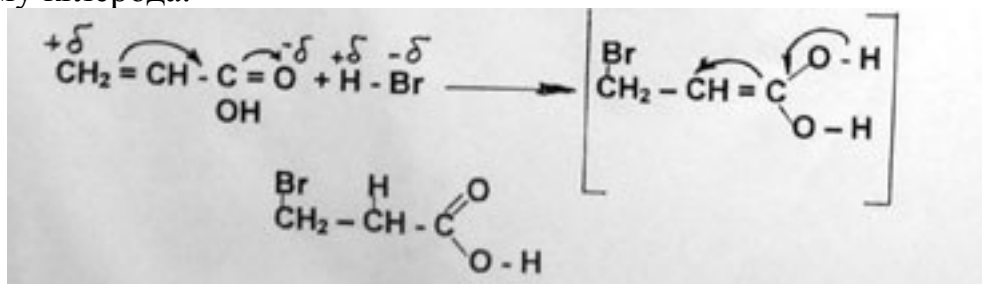


2. Введение двойной связи в соединения, содержащие карбоксильную группу:



Химические свойства.

Ненасыщенные кислоты образуют все обычные производные кислот – соли, ангидриды, галогенангидриды, амиды, сложные эфиры и т.д. За счет кратной связи они вступают в реакции присоединения, например, галогенводородов к непредельным кислотам и происходят таким образом, что водород направляется к наименее гидрогенизированному атому углерода.



Двухосновные предельные карбоновые кислоты .

Двухосновные предельные карбоновые кислоты имеют общую формулу вида:



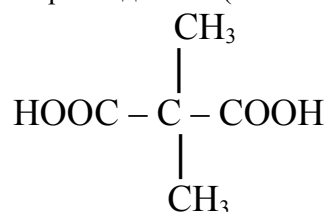
Номенклатура.

Название предельных двухосновных кислот образуются из названий соответствующих предельных углеводородов с добавлением суффикса *Ди* и слова *КИСЛОТА*.

HOOC – COOH этандиовая (шавелевая) кислота: HOOC – CH₂ – COOH

Пропандиовая (малоновая) к-та

HOOC – CH – COOH метилпропандиовая к-та;

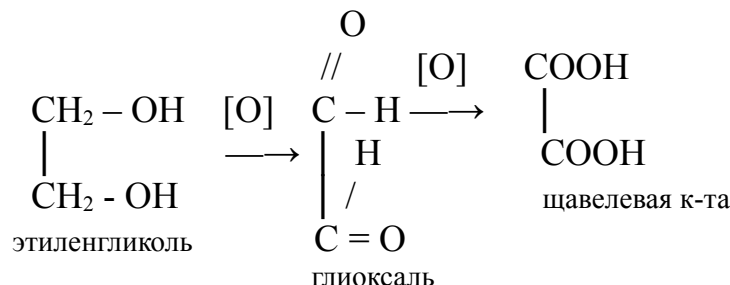


Диметил пропандиовая к-та

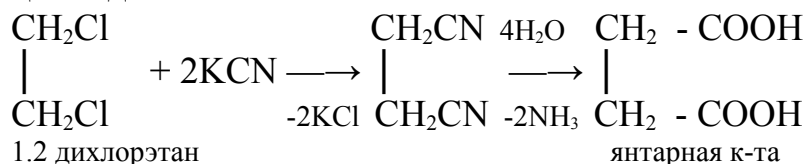
Способы получения.

Способы получения двухосновных кислот не отличаются от методов получения одноосновных. Однако, при их получении в качестве исходных продуктов применяются соединения с двумя функциональными группами, способные превращаться в карбоксильные:

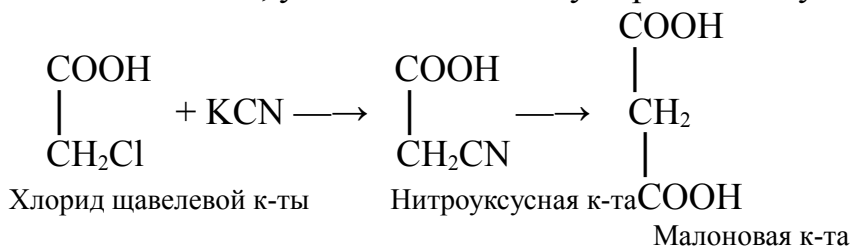
1. Окисление этиленгликоля.



2. Реакция замещения хлорпроизводных насыщенных углеводородов с цианидами:

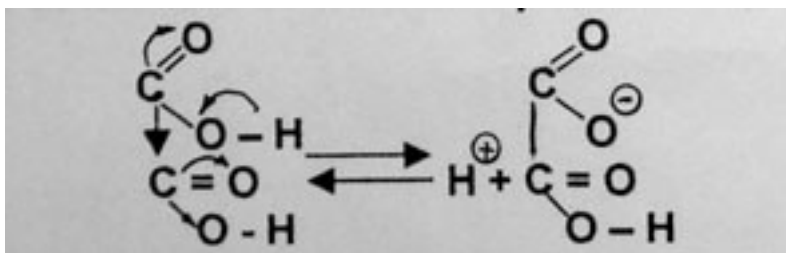


3. Из соединений, уже имеющих одну карбоксильную группу:

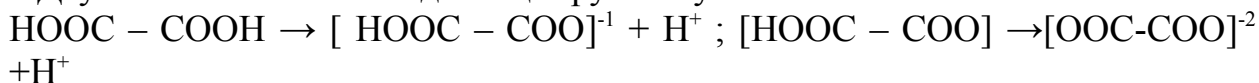


Химические свойства.

Двухосновные кислоты более сильные, чем одноосновные, что обусловлено взаимным влиянием карбоксилатов, облегчающих диссоциацию:



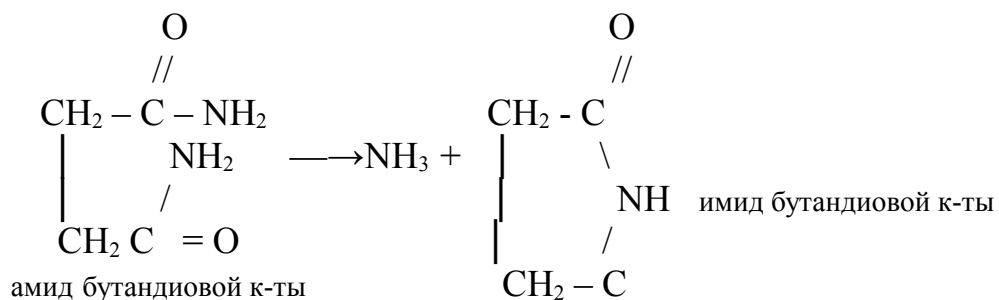
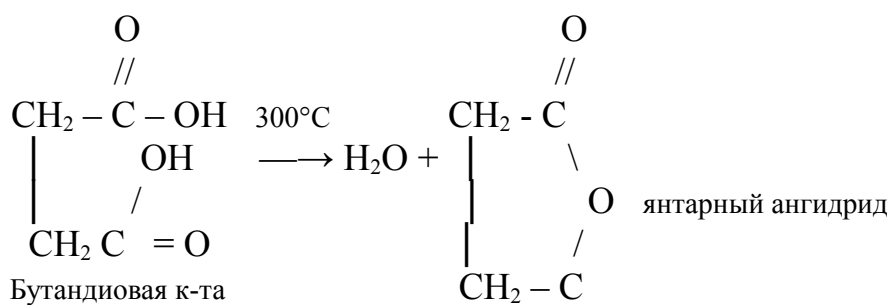
Двухосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



1. Дикарбоксилирование (отщепление углерода):



2. Образование циклических ангидридов:



Одно и многоосновные карбоновые кислоты.

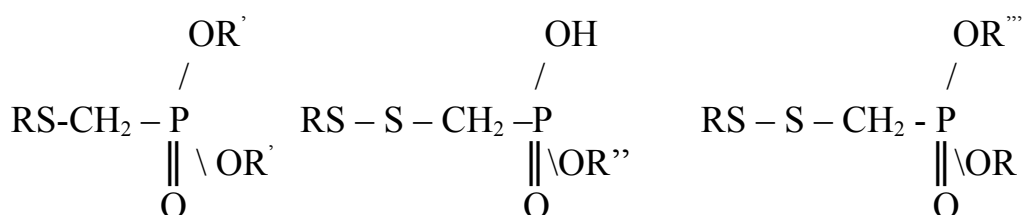
Одноосновные кислоты $\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ примеры *муравьиная, уксусная* кислоты

одноосновные непредельные кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ *акриловая* кислота. Применяется для синтеза пластических масс.

Галогензамещенные одноосновные кислоты например *хлоруксусная* кислота $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ сильная кислота используется при синтезе индиговых красителей. *Трифторуксусная* кислота CF_3-COOH применяют в качестве катализатора в органическом синтезе.

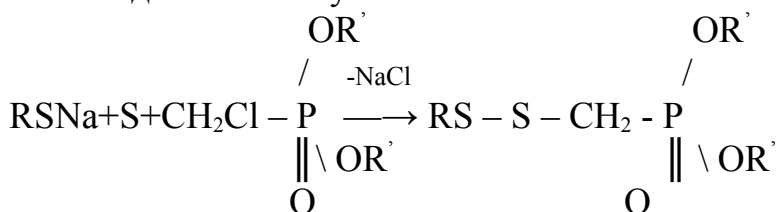
Высшие предельные и непредельные кислоты. высшие жирные кислоты (ВЖК или СЖК) имеют нормальное строение и бывают насыщенными и ненасыщенными при количестве атомов углерода более 10. Характерные представители *лауриловая* $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$; *пальметиновая* $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$; *стеариновая* $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ и непредельная *олеиновая* $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Все они используются при производстве пластичных смазок и синтетических моющих веществ (наравне с сульфокислотами) для очистки салонов летательных аппаратов.

Широкое применение нашли при производстве моторных масел серу и фосфорсодержащие присадки на основе органических кислот фосфора, содержащие серу, улучшающие антиокислительные и противокоррозийные свойства товарных продуктов. Для повышения стабильности смазочных масел к ним добавляют например соединения типа производных алкилфосфатов:



Где R-алкил C₁₀-C₁₈; R'-H или алкил C₆-C₁₂; R''- H или алкил; R'''-алкил C₁-C₄ или алкиламин.

Эти соединения получают по схеме:

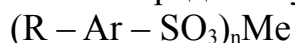


В нефтехимии с начала XX века получило широкое распространение производство сульфокислот из нефтепродуктов. Г.С. Петров в 1911 г. запатентовал способ получения поверхностно-активных веществ (ПАВ) алкиларилсульфокислотного типа (контакт Петрова). Высокая поверхностная активность нефтяных сульфонов и их относительно низкая цена обеспечивает их широкое применение в качестве моющих средств, диспергаторов, пенообразователей, пластификаторов для производства пластических масс и моющих присадок к смазочным маслам. Такие ПАВ разделяют на водо-масловодо- и маслорастворимые. Водорастворимые применяют для производства моющих веществ, позволяющих экономить сотни тысяч тонн пищевых жиров и масел. Маслорастворимые или растворимые в углеводородах сульфонаты применяют в качестве моющих и диспергирующих присадок к моторным маслам. Они способствуют окислительным процессам, происходящим в масле, и вследствие их высокой моющей способности предотвращают оседание смолистых и углеродистых веществ на деталях двигателя.

На современном этапе производство моющее-диспергирующих присадок для смазывающих составов получило широкое развитие. Одним из основных показателей сульфонатных присадок, характеризующих их детергентно-диспергирующие свойства, являются содержание в них сульфонов металлов. Согласно современным требованиям сульфонатные присадки должны содержать не менее 28-30% (масс.) активного вещества.

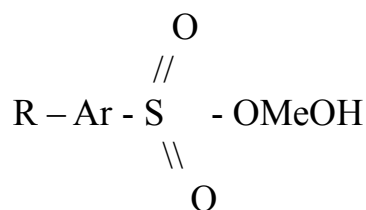
Главати и другие путем выделения и исследования активного вещества из высокощелочных нефтяных сульфонов С-150, С-300 и ПМСя и синтетического сульфоната Хайтек Е-632, широко используемых в качестве товарных моющих присадок к маслам установили, что они представляют собой систему коллоидных частиц карбоната кальция размером 10-30 нм, стабилизированных нейтральным детергентом.

Маслорастворимые сульфонаты делятся на средние, основные и сверхосновные. Средние сульфонаты имеют формулу



в основном получают путем нейтрализации сульфированных минеральных масел кислотного характера или соответствующих сульфокислот гидроксидами металлов.

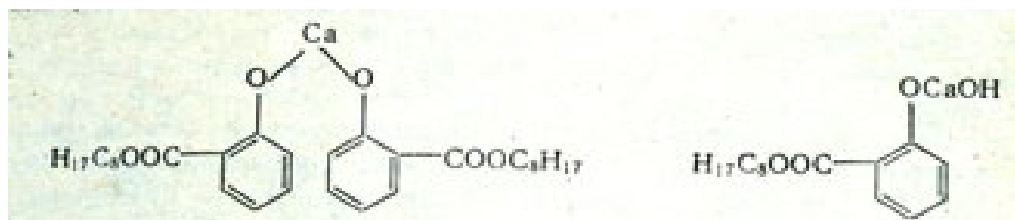
Наиболее распространены основные сульфонаты, отвечающие формуле:



В качестве мощных присадок к моторным маслам применяются соли нафтенных и жирных кислот, ароматических оксикислот (например салициловой) и др.

К таким присадкам относятся нафтенаты металлов бария, кальция, магния, алюминия, цинка, меди и др. металлов. Благодаря моющим и диспергирующим свойствам, а также высокой стабильности нафтенов при их добавлении значительно улучшаются эксплуатационные свойства смазочных масел. Особенно эффективными в этом отношении являются нафтенаты кобальта и бария. Нафтенаты металлов обычно получают путем обменной реакции между минеральными солями различных металлов и натриевыми солями нафтенных кислот, а натриевые соли получают в основном из нефти и нефтепродуктов путем обработки их едким натром. Нафтенные кислоты представляют собой главным образом производные пятичленных нафтенов, реже это могут быть производные шестичленных нафтенов, а также бициклических нафтенов.

Моющими присадками, действующими одновременно как противокоррозионные, являются кальциевые соли октилового эфира салициловой кислоты:

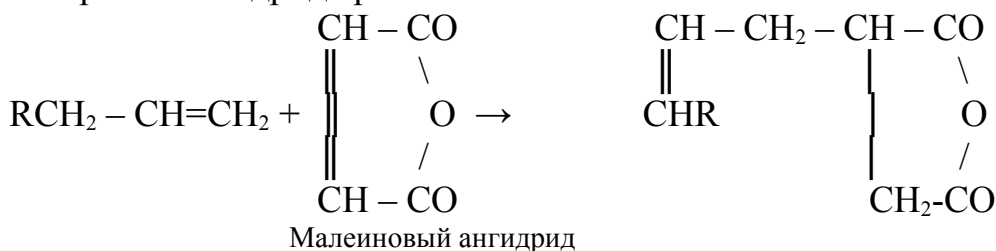


средний октилсалицилат кальция

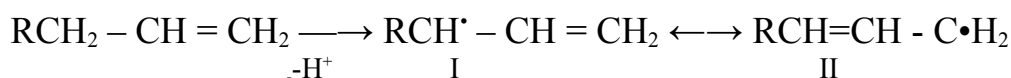
основной октилсалицилат кальция

За последние годы широкое распространение получили беззольные полимерные присадки, являющиеся имидпроизводными янтарной кислоты – алкенилсукцинимиды. Отличительной особенностью сукцинимидных присадок является их эффективное моющее и диспергирующее действие, значительно более высокое, чем у моющих присадок других типов.

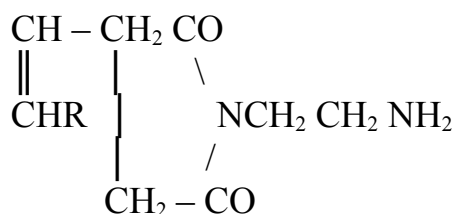
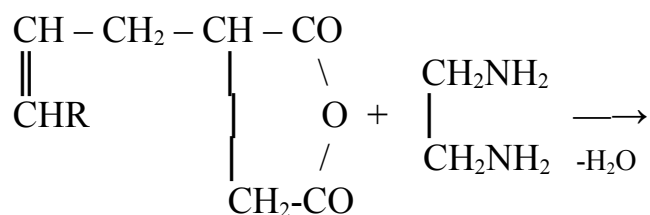
Синтез сукцинимидных присадок в основном осуществляется взаимодействием α -олефинов или их низкомолекулярных полимеров с малеиновым ангидридом и дальнейшей обработкой полученных производных янтарного ангидрида различными аминами.



В ходе реакции молекула олефина отщепляет протон и превращается в карбанион, в котором происходит перемещение зарядов с образованием второй граничной структуры, причем малеиновый ангидрид присоединяется исключительно к карбонному в форме II.



Дальнейшая реакция между амином и производным малеинового ангидрида в качестве продукта дает полиамид, который далее преобразуется в соль:



Сукцинимид

Механизм действия моющих и диспергирующих присадок сводится в основном к тому, что они переводят нерастворимые в масле вещества в состояние суспензии и удерживают их во взвешенном состоянии, не давая им укрупняться и оседать, а также разрыхляют и смазывают отложения с поверхности деталей. Кроме того, моющие и диспергирующие присадки могут влиять на процессы окисления масел, направляя их в сторону образования соединений, растворимых в масле.

Азотсодержащие органические соединения.

Нитросоединения.

Нитросоединения - производные углеводородов, содержащие нитрогруппу NO₂, атом азота в которой непосредственно связан с атомом углерода.

Предельные нитросоединения имеют общую формулу

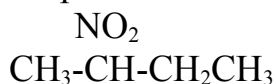


Они изомерны алкилнитрилам (эфирам азотистой кислоты) с общей формулой **R – ONO**.

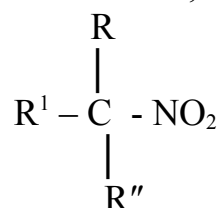
Номенклатура

Название нитросоединений образуется из названия соответствующего предельного углеводорода с приставкой *НИТРО* с указанием цифрами местонахождения нитрогруппы. Различают первичные $R - CH_2 - NO_2$;

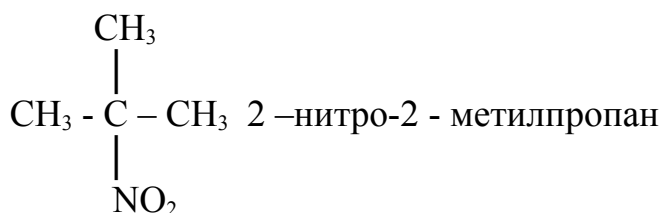
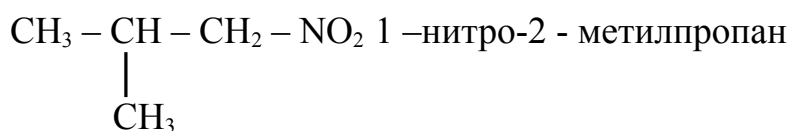
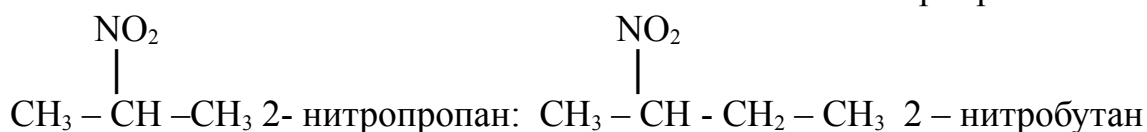
вторичные :



третичные :

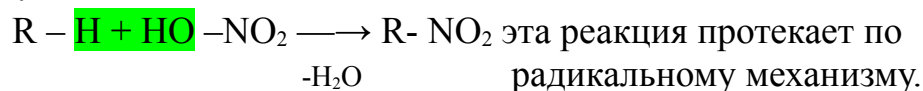


$CH_3 NO_2$ нитрометан; $CH_3 - CH_2 - NO_2$ нитроэтан; $CH_3 - CH_2 - CH_2 - NO_2$ 1-нитропропан



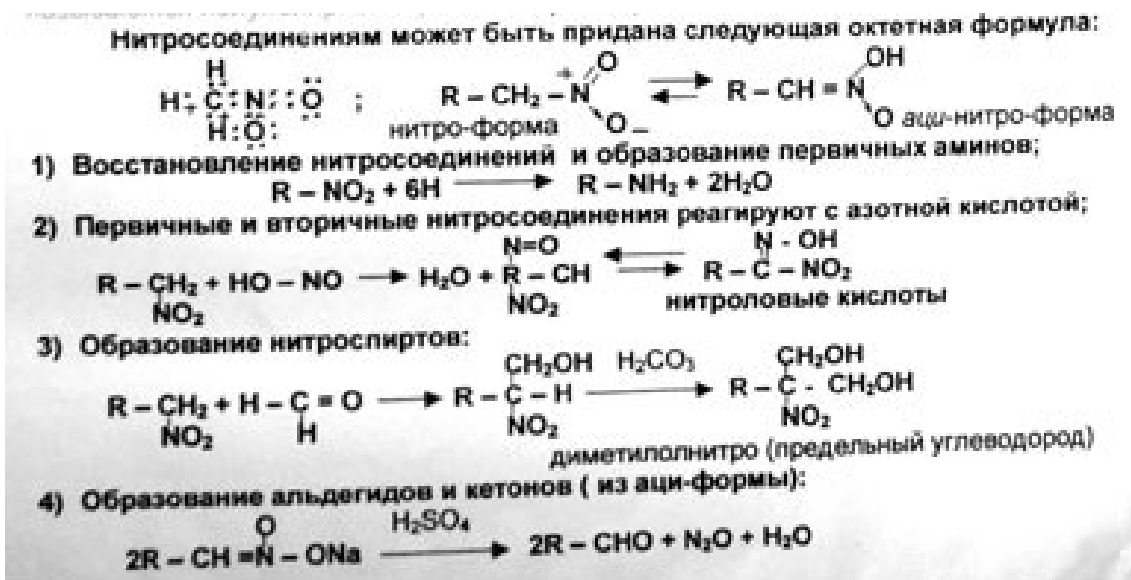
Способы получения.

Нитросоединения получают парофазным или жидкофазным нитрованием парафинов:



Химические свойства.

Химические свойства нитросоединений обусловлены их электронным строением. Атомы кислорода, стоящие у азота неравноценны. Один из них связан с атомом азота двумя парами общих электронов, другой – только одной. Причем оба электрона доставляются лишь одним атомом – атомом азота. Эти электроны дополняют до октета число электронов кислорода. Атом кислорода приобретает отрицательный заряд, атом азота – положительный. Такой тип связи называют полуполярными или семиполярными связями.



Амины.

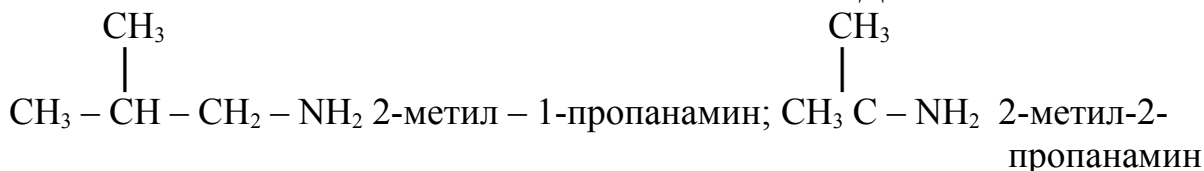
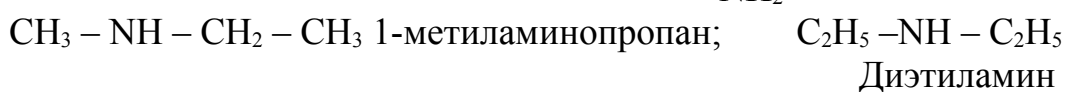
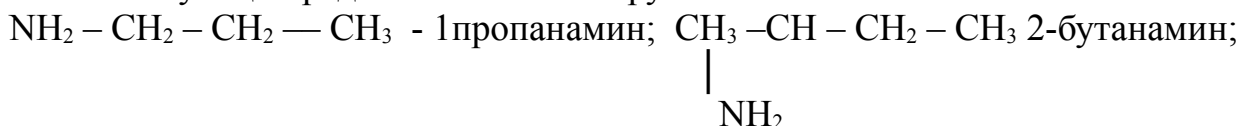
Амины- производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами.

В зависимости от того, сколько атомов водорода замещены радикалами, различают амины первичные RNH_2 , вторичные R_2NH и третичные R_3N .

Понятия первичный, вторичный и третичный связаны не с характером углеродного атома, а со степенью замещения водородов в атоме азота аммиака.

Номенклатура.

Название аминов образуются добавлением частицы *АМИН* к названию, отвечающему амину углеводорода с указанием цифрой местоположения соответствующих радикалов и амино группы:

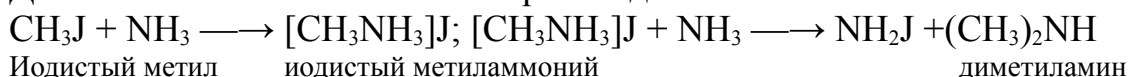


Способы получения.

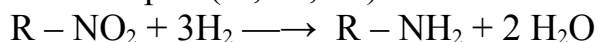
1. Из спиртов:



2. Действием аммиака на галогенпроизводные:

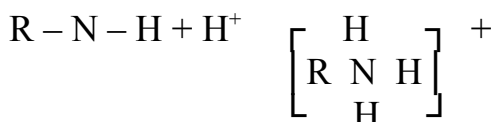


3. Восстановление нитросоединений водородом в присутствии катализаторов (Pt, Ni, Pd)

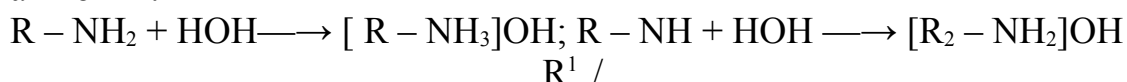


Химические свойства.

Все химические свойства обусловлены способностью неподеленных электронов атома азота присоединять протон.



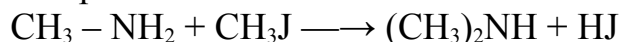
1. Образование ионизированных алкилзамещенных гидроокисей аммония:



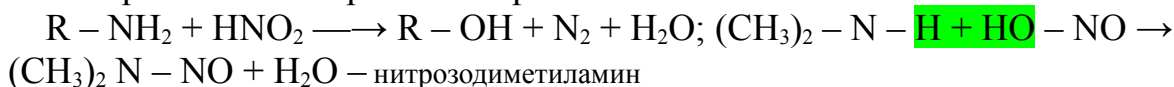
2. Образование алкилзамещенных аммониевых солей:



3. Алкилирование:



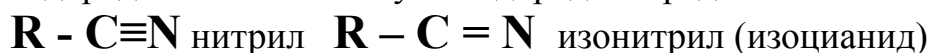
4. Образование спиртов и нитроаминов:



Алифатические амины применяют в качестве присадок для стабилизации минеральных и синтетических масел против окисления. Механизм действия алифатических аминов и производных мочевины не влияют на поглощение кислорода, но значительно снижают образование осадка в углеводородных маслах при работе их при повышенных температурах.

Нитрилы и изонитрилы.

Нитрилами (цианидами) называются продукты замещения водорода в молекуле циановодородной кислоты на углеводородный радикал.



→

В молекуле нитрила алкильная группа связана с углеродом, а в изоцианиде с азотом. У нитрилов атомы углерода и азота образуют между собой одну σ связь и две π связи, причем каждый из них дает для образования этих связей по три электрона. Атом углерода находится в состоянии sp гибридизации. От тройной углерод – углеродной связи связь $C \equiv N$ отличается большей прочностью.

У изонитрилов атомы углерода и азота также образуют одну σ связь и две π связи, однако для образования этих связей атом азота дает четыре электрона, а атом углерода только два, но представляет для электронов азота «пустую» p орбиталь. В изонитрильной группе одна из связей донорно-акцептерная.

Номенклатура.

Названия нитрилов образуются из названий углеводородов, отвечающих общему числу углеродных атомов, с добавлением окончания *НИТРИЛ*.

Названия изонитрилов образуются аналогично, но с добавлением окончания *ИЗОЦИАНИД*.

$\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{N}$ – этанитрил или метилцианид; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}\equiv\text{N}$ пропаннитрил или этилцианид

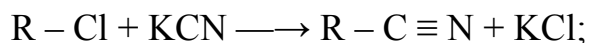
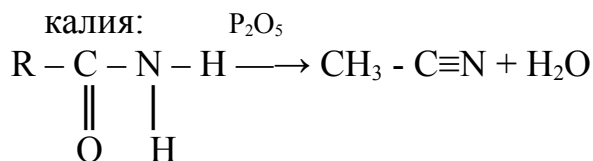
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ 2 метил-пропаннитрил; $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}\equiv\text{N}$ – пропеннитрил

$\text{CH}_3 - \overset{\rightarrow}{\text{C}} = \text{N}$ метилизоцианид

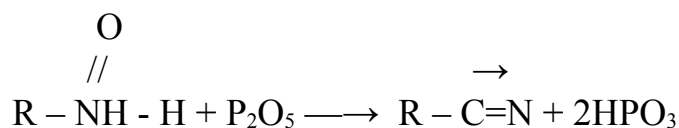
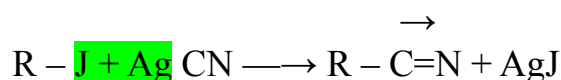
Способы получения.

Способы получения нитрилов и изоцианидов в соответствии с их различным строением отличаются друг от друга.

1. Нитрилы можно получить дегидратацией аминов карбоновых кислот действием P_2O_5 или взаимодействием галогеналкилов с цианидом калия:



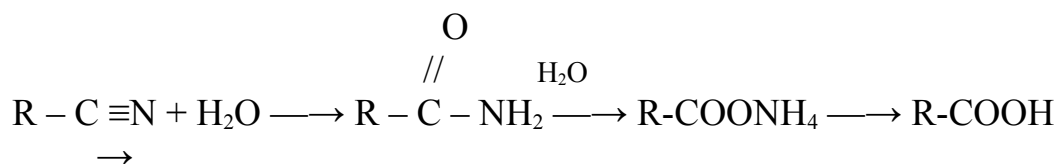
2. Получение изоцианидов – нагревание галогеналкилов с цианидом серебра или при действии P_2O_5 на алкилформамиды:



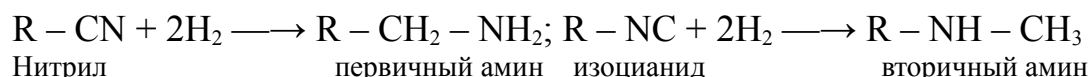
Химические свойства нитрилов и изоцианидов.

По химическому поведению нитрилы и изоцианиды сильно различаются.

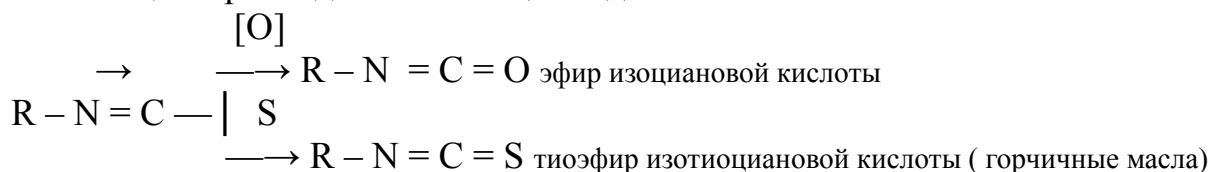
1. Нитрилы (в присутствии минеральных кислот или щелочей) и изоцианиды (в присутствии только минеральных кислот) подвергаются гидролизу, образуя различные продукты. Нитрилы в начале дают амины, а затем карбоновые кислоты. Изоцианиды – первичные амины и муравьиную кислоту:



2. Восстановление в амины



3. Реакции присоединения изоцианидов:



Азотосодержащие соединения.

Нитросоединения. Представляют собой производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на одну или несколько нитрогрупп (-NO₂): R-NO₂/ Представители *нитрометан* CH₃ NO₂ и *нитроэтан* CH₃-CH₂-NO₂ применяются в органическом синтезе, в т.ч при получении резинотехнических изделий и пластических масс.

Амины – производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещен на алкильные радикалы.

Пример *метиламин* газ CH₃NH₂ применяют при синтезе лекарственных препаратов, ПАВ, ракетных топлив.

Нитрилы и **изонитрилы** – продукты замещения водорода в в молекуле цианистоводородной кислоты на углеводородный радикал нитрил –R-C≡N

Пример *акрилонитрил* CH₂=CH-C≡N сырье для производства синтетических волокон и бутадиеннитрильного каучука имеющего высокую бензо и масло стойкость. Амины входят в состав антифризов, как антикавитационные присадки.

Соединения со смешанными функциями.

Органические соединения, содержащие две или более различные функциональные группы, называются соединениями со смешанными функциями. К этой большой группе органических соединений относятся оксикислоты, аминокислоты, альдегидо и кетокислоты и углеводы.

Оксикислоты.

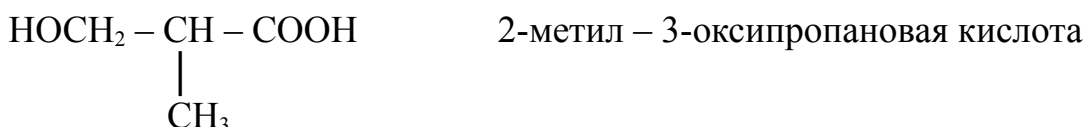
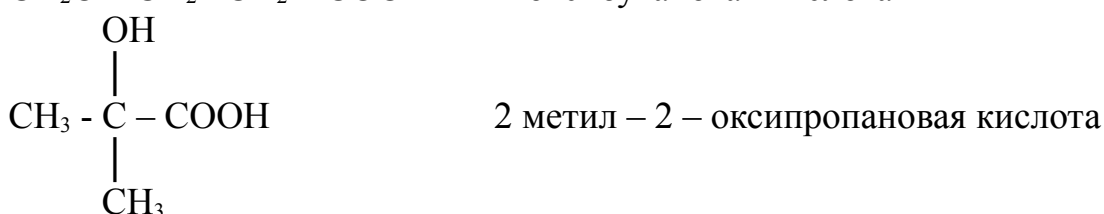
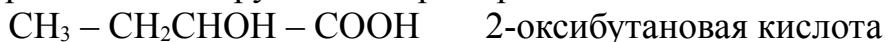
Оксикислотами называются органические карбоновые кислоты, содержащие кроме карбоксильных групп, одну или несколько гидроксильных гркпп. Число карбоксильных групп определяет основность кислоты. По числу гидроксильных, включая и входящие в состав карбоксильных групп,

определяют атомность оксикислот: $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ – одноосновная двухатомная; $\text{HOCHO} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ – двухосновная трехатомная.

Одноосновные двухатомные оксикислоты.

Номенклатура

Оксикислоты обычно имеют тривиальные названия (молочная, яблочная, лимонная) по систематической номенклатуре их называют как карбоновые кислоты с добавлением приставки *ОКСИ*. Положение спиртового гидроксила в цепи указывают цифрами. Нумерация начинается с углеводорода карбоксильной группы. Например:



Как видно из приведенных формул все эти кислоты являются изомерами и различаются взаимным расположением углеводородной цепи, спиртовой и карбоксильных групп. Кроме структурной изомерии для оксикислот характерен еще один вид изомерии – оптическая или зеркальная изомерия.

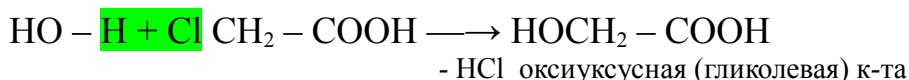
Способы получения.

Оксикислоты получают или из оксисоединений, вводя в них карбоксильную группу, или из карбоновых кислот, введением в молекулу гидроксильной группы.

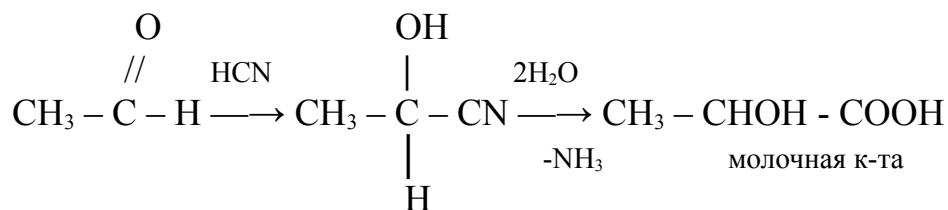
1. Окисление гликолей:



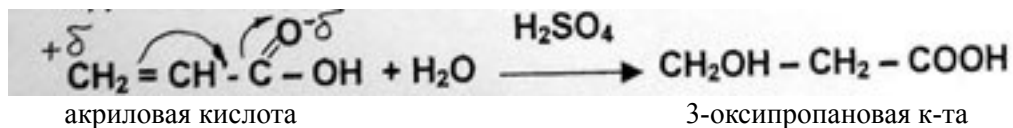
2. Гидролиз галогенпроизводных (замена атома галогена на гидроксил):



3. Омыление оксинитрилов, полученных из альдегидов или кетонов:

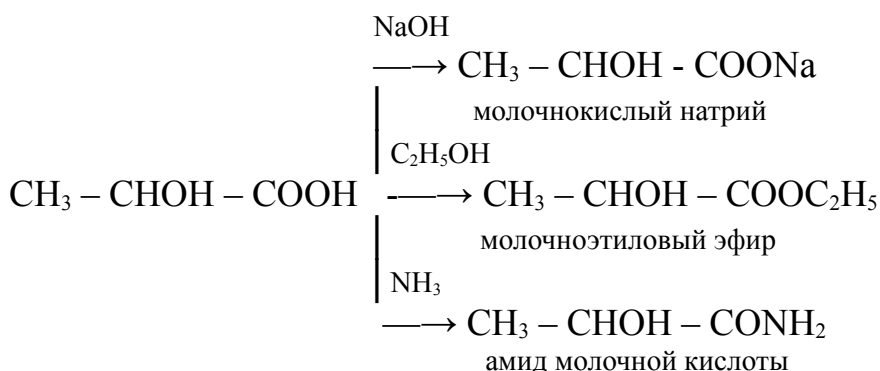


4. Гидратация непредельных кислот:

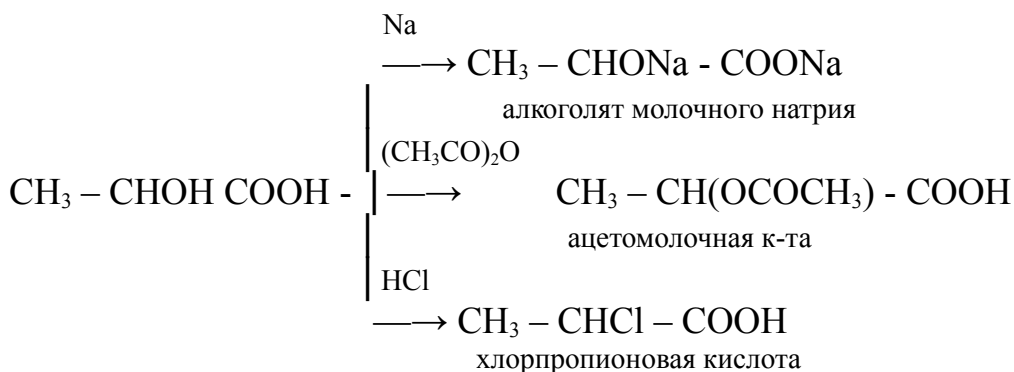


Химические свойства.

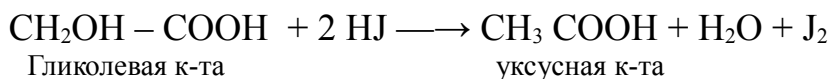
Оксикислоты проявляют свойства кислот и спиртов. Как кислоты они способны образовывать соли, сложные эфиры, амиды и т.д.:



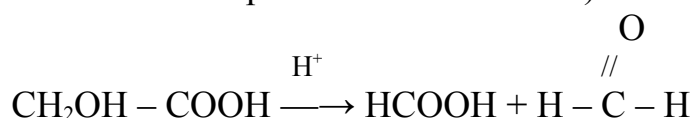
Вступая в реакции как спирты, оксикислоты дают алкоголяты, простые эфиры и галогенпроизводные:



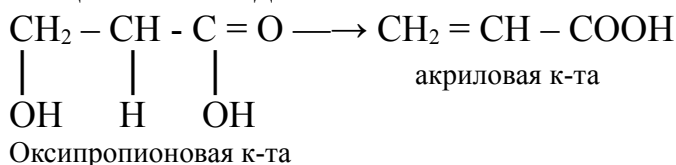
1. Восстановление в карбоновые кислоты:



2. Расщепление с выделением муравьиной кислоты (при кипячении с разбавленными минеральными кислотами)



3. Отщепление воды:

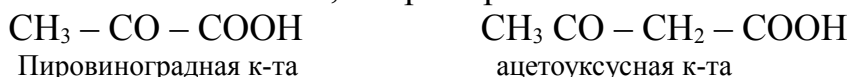


Альдегидо и кетокислоты (оксокислоты).

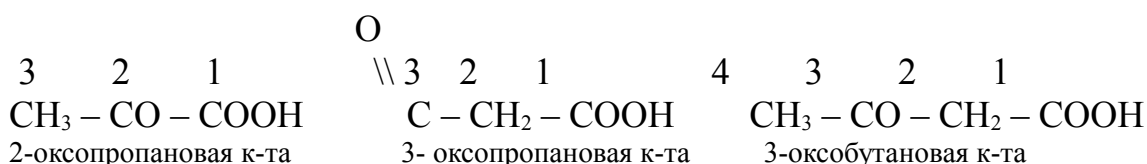
Альдегидо- и кетокислоты – соединения, в состав молекул которых наряду с карбоксильной группой входит альдегидная или кетоновая группы.

Номенклатура.

Для наименования альдегидо- и кетокислот часто используют тривиальные названия, например:

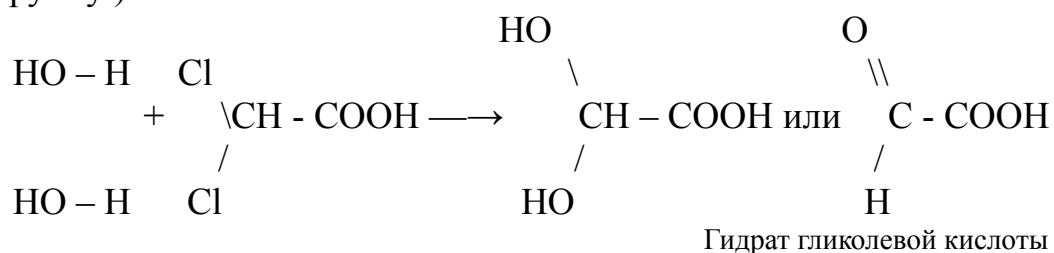


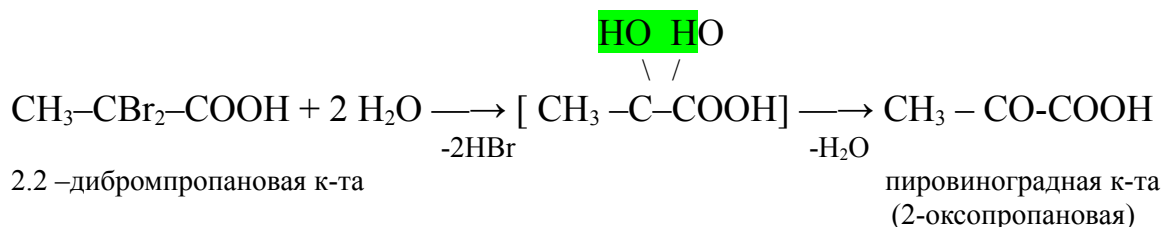
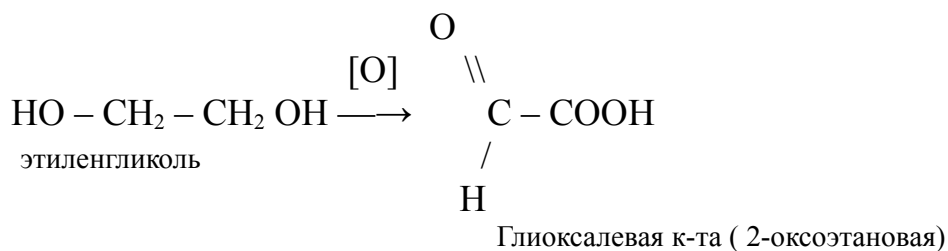
По систематической номенклатуре название оксокислоты составляют из приставки *ОКСО* с указанием номера углеродного атома, с которым связан кислород карбонильной группы (углерод карбоксильной группы обозначается первым номером), и систематического названия соответствующей карбоновой кислоты.



Способы получения.

Оксокислоты можно получить из соединений, уже содержащих в молекуле одну из функциональных групп (оксо- или карбоксильную группу):

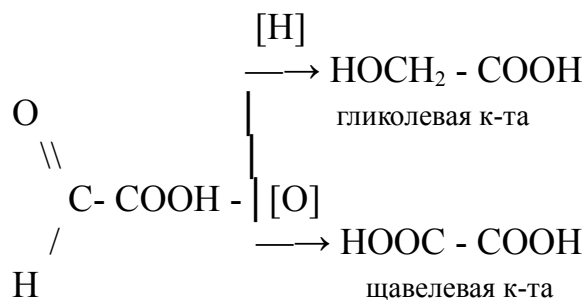




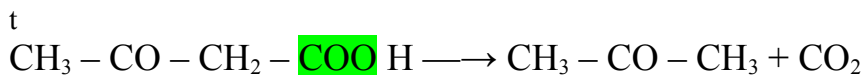
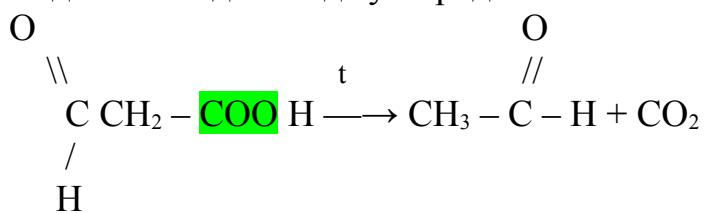
Химические свойства.

Альдегидо и кетокислоты обладают свойствами кислот, альдегидов и кетонов. Они образуют соли, сложные эфиры, амиды, оксимы, гидразоны, цианогидрины и т.д.

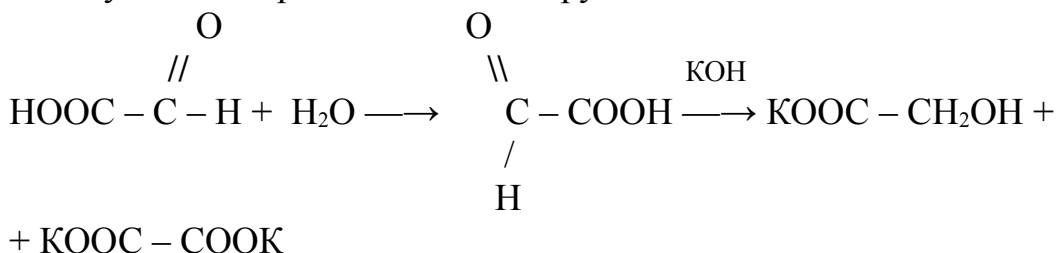
Альдегидокислоты при восстановлении переходят в гидроксикислоты, а при окислении – в двухосновные карбоновые кислоты:



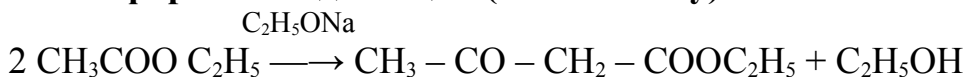
При нагревании все β- альдегидо и β – кетокислоты распадаются с выделением диоксида углерода:



Реакция Каницаро: восстановление альдегидной группы одной молекулы до спирта и окисление другой до кислоты.



Сложноэфирная конденсация (по Кляйзену)

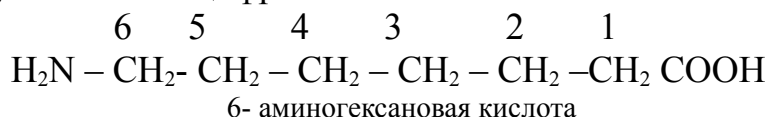


Аминокислоты.

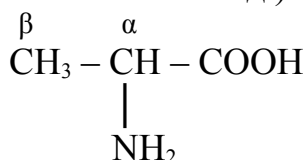
Аминокислоты – органические соединения, содержащие в молекуле две функциональные группы – карбоксильную и аминогруппу.

Номенклатура.

Аминокислоты обычно называют тривиальными названиями (например – аминокислотная кислота называется иначе *гликолом* или *глицином*, а аминопропионовая кислота – *аланином* и т.д.) Название аминокислоты по систематической номенклатуре складывается из названия соответствующей карбоновой кислоты, производным которой она является, с добавлением в качестве приставки слова *АМИНО*. Положение аминогруппы в цепи указывается цифрами:



Изомерия аминокислот, как и оксикислот зависит от изомерии углеродной цепи и от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу (α -, β -, γ -аминокислоты и т.д.)



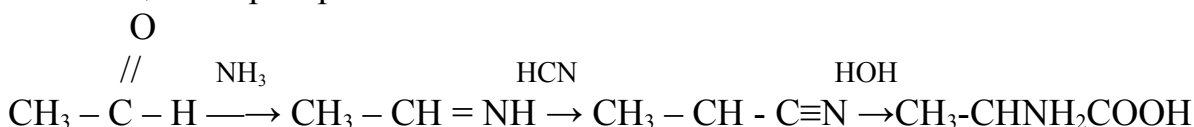
α -аминопропионовая к-та
(α -аланин)



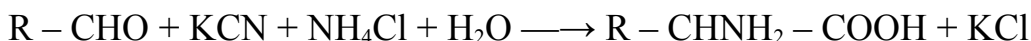
Способы получения.

1. Действия аммиака на соли хлорзамещенных кислот:
 $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{HCl}$

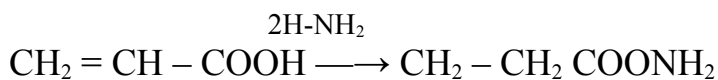
2. Действие аммиака и синильной кислоты на альдегиды:
Реакция Штрекера



3. Реакция Зелинского:

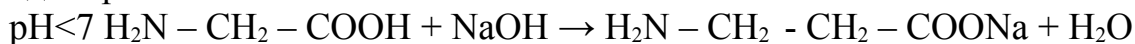


4. Присоединение аммиака к непредельным кислотам:

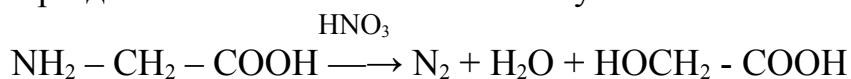


Химические свойства.

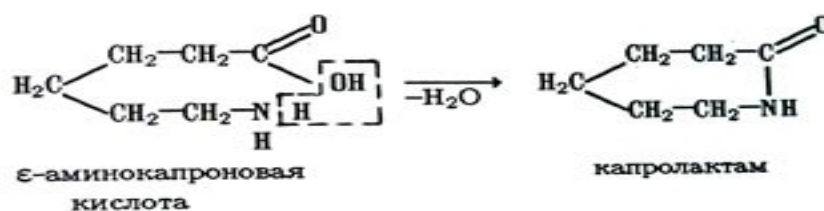
Аминокислоты содержат в своих молекулах две группы с прямо противоположными свойствами: кислотную группу – карбоксил и аминогруппу с основными свойствами. Поэтому они обладают одновременно кислотными и основными свойствами.



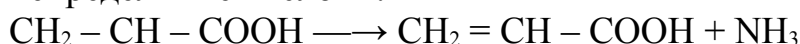
1. При действии азотной кислоты получают оксикислоты:



2. Отщепление воды



3. При нагревании аминокислоты выделяют аммиак и превращаются в непредельные кислоты:



NH₂ - H

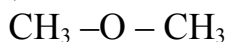
Простые и сложные эфиры.

Простые эфиры (оксиды алкилов)

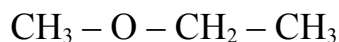
Простые эфиры это органические соединения, в которых два углеводородных радикала связаны между собой атомом кислорода (кислородным мостиком).: R-O-R'. Общая формула простых эфиров имеет вид: R-O-R' или C_nH_{2n+2}O (эфиры изомерны спиртам).

Номенклатура.

Названия простых эфиров образуются из соответствующих радикалов с добавлением частицы *ОКСИ*:



Метоксиметан



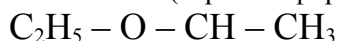
метоксипропан



Этоксизтан (серный эфир)



1-этоксипропан



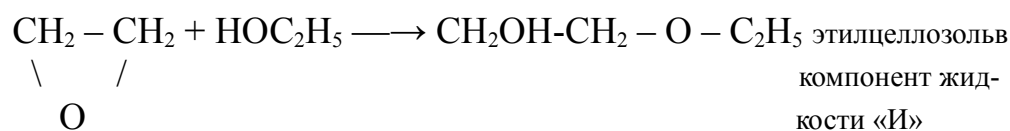
2-метоксипропан



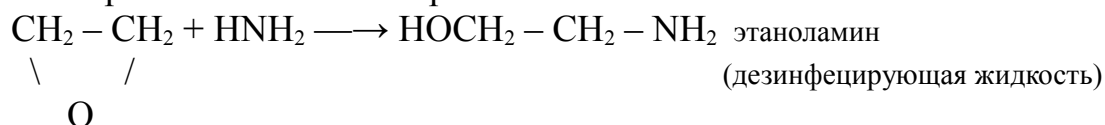
2-метил 2 метоксибутан

Способы получения.

Простые эфиры в природе не встречаются. Их получают синтетическим путем.



3. Образование аминоспиртов.

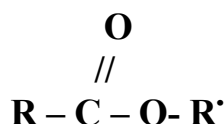


Сложные эфиры.

Сложные эфиры неорганических кислот.

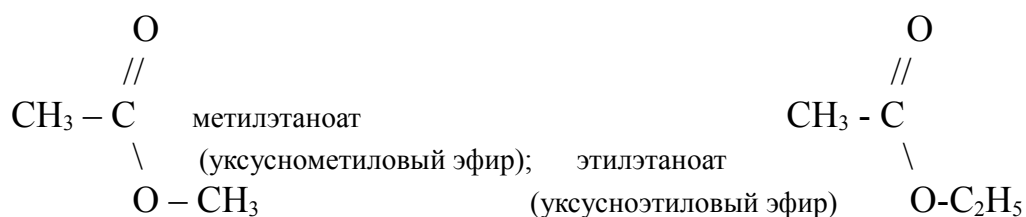
Сложные эфиры карбоновых кислот можно рассматривать как продукты замещения водорода карбоксильной группы углеводородным радикалом.

Обозначая через R радикал кислоты и через R' радикал спирта, общая формула сложного эфира имеет вид:



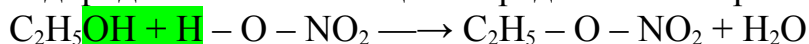
Номенклатура.

Названия сложных эфиров образуются из названия спиртового радикала в качестве приставки и названия кислоты, в котором окончание *ОВАЯ* заменяется на *ОАТ* (часто применяется другая номенклатура – название кислоты + название спирта с добавлением слова *ЭФИР*):

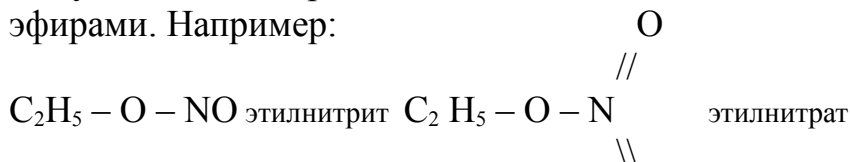


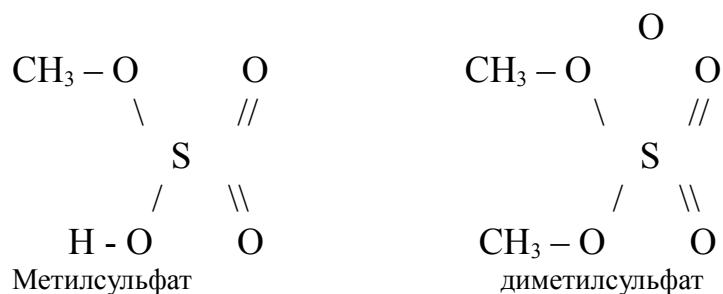
Способы получения.

1. Спирты способны вступать в реакцию с кислотами. Атом водорода кислоты замещается радикалом спирта:

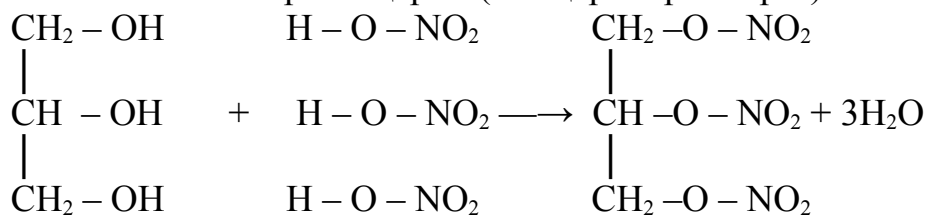


Получающиеся при этом вещества называются сложными эфирами. Например:



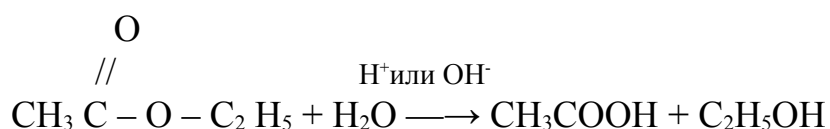


Известным представителем сложных эфиров неорганических кислот является нитроглицерин (глицеринтринитрат):

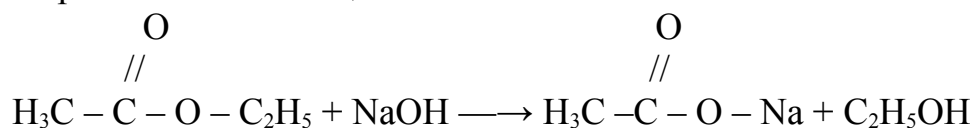


Химические свойства.

1. Гидролиз (омыление) – реакция обратная этерификации. Протекает в кислой или щелочной среде:

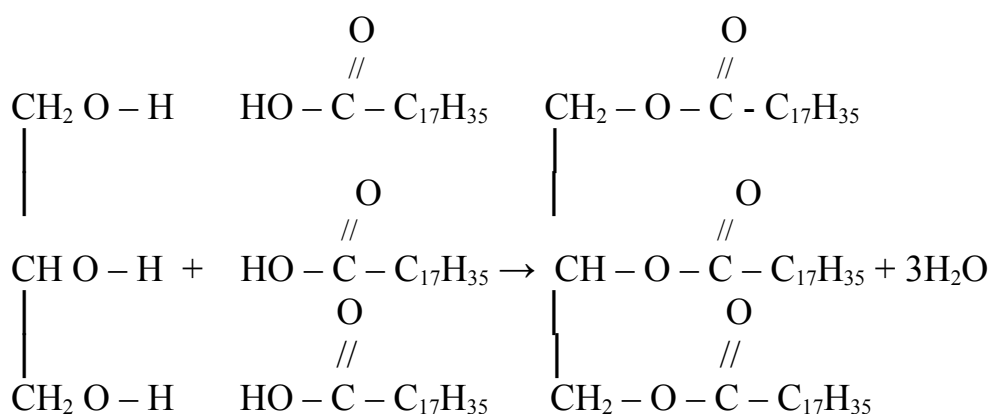
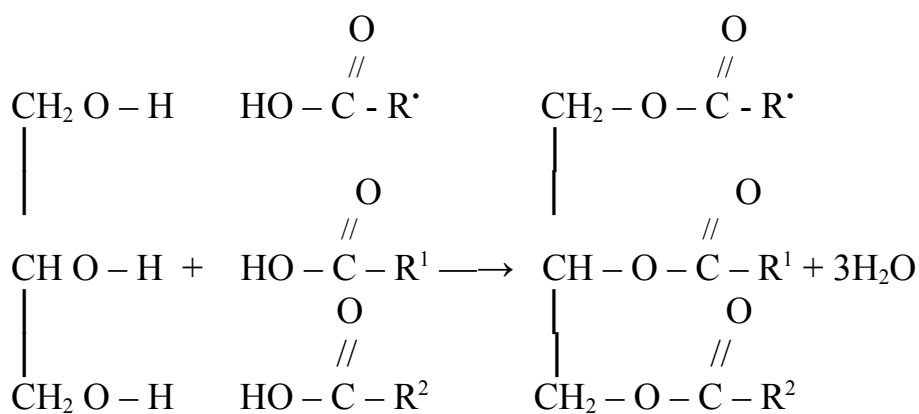


2. Образование солей щелочных металлов:

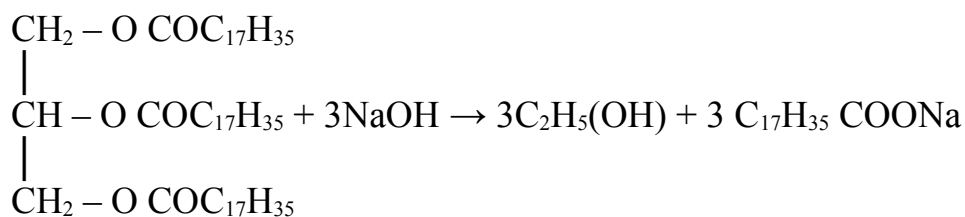


3. Образование сложных эфиров трехатомного спирта и различных кислот (жиры, масла):

Животные жиры (твердые) образуются преимущественно из следующих кислот: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ пальметиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ стеариновая (предельные кислоты). Растительные жиры (жидкие, масла) образуются преимущественно из следующих непредельных кислот: $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ Линолевая к-та.

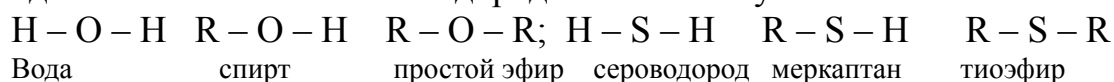


4. Производство мыла (омыление). Используется при производстве смазок.



Тиоспирты (меркаптаны) и тиоэфиры.

Подобно тому, как спирты и простые эфиры можно рассматривать, как алкилзамещенные воды, так и тиоспирты и тиоэфиры можно считать производными сероводорода, образовавшимися замещением алкилами одного или обоих атомов водорода в его молекуле.



Номенклатура.

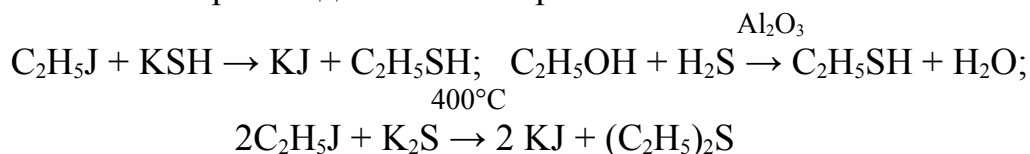
Названия тиоспиртов образуются из названий соответствующих спиртов с добавлением суффикса *-ТИ* перед суффиксом *-ОЛ* (признаком спирта).

Названия тиоэфиров образуются также как и сложных эфиров из названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса *-ТИО*.

CH₃SH – метантиол C₂H₅SH –этантиол C₂H₅ – S – C₂H₅ – этилтиоэтан

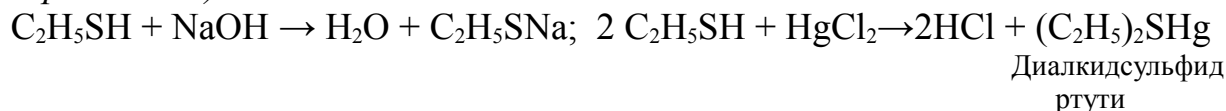
Способы получения.

Из галогенпроизводных или спиртов по схеме:

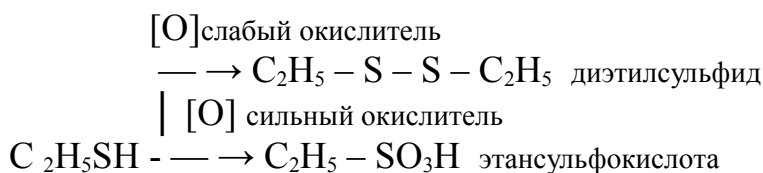


Химические свойства.

Тиолы обладают более выраженными кислотными свойствами, чем спирты. Поэтому при взаимодействии с щелочами они образуют соли – *тиоляты* (*меркаптиды*).

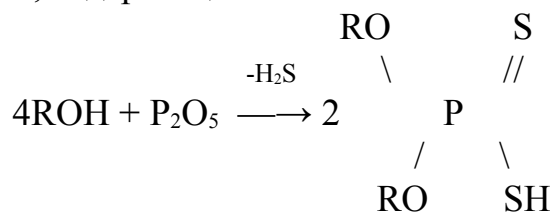


.Окисление:



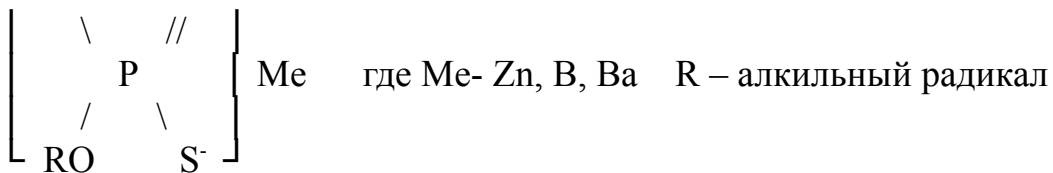
Широкое применение получили сложные эфиры фосфорной и серных кислот в качестве антиокислительных и противокоррозионных присадок к моторным маслам.

Среди присадок к маслам наиболее широкое применение нашли соединения, содержащие серу и фосфор в виде производных эфиров дитиофосфорных кислот. В основе получения этих эфиров лежит реакция сульфида фосфора (V) со спиртами, алкилфенолами, аминами, кислотами, т.е. с соединениями, содержащими активный атом водорода:



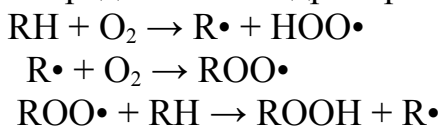
Среди различных соединений пятивалентного фосфора в качестве антиокислительных присадок наибольшее распространение получили диалкилдитиофосфаты металлов. Кроме антиокислительных свойств эти соли обладают также противокоррозионными и противоизносными свойствами, в ряде случаев их рекомендуют для предотвращения питтинга (выкрашивания конструкционных материалов, подвергающихся трению при высоких температурах и механических нагрузках в узлах трения). В состав присадок этого типа входят в основном дитиофосфаты цинка, бора и бария.



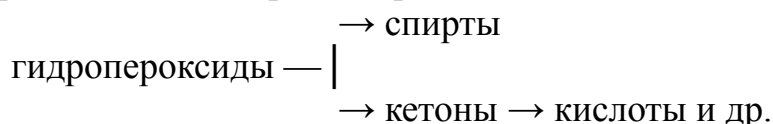


К наиболее широко распространенным присадкам такого типа относятся серийно выпускающиеся присадки ВНИИ НП – 360, ВНИИ НП – 354.

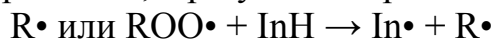
Механизм действия таких присадок связан с механизмом окисления углеводородов, входящих в состав масел. Все углеводороды, присутствующие в нефтяных маслах под действием кислорода воздуха (особенно при высоких температурах и каталитическом действии конструкционных материалов элементов двигателя) подвергаются окислению с образованием различных продуктов. Для объяснения механизма окислительных процессов, совершающихся под влиянием молекулярного кислорода, академиком Н.Н. Семеновым была предложена схема, основанная на цепных вырожденно-разветвленных реакциях. Согласно ей при окислении углеводородов под воздействием молекулярного кислорода образуются свободные радикалы и гидропероксиды:



В дальнейшем свободные радикалы $\text{R}\cdot$ снова соединяются с кислородом с образованием пероксидных радикалов и т.д. Таким образом, происходит цепной процесс окисления. Образующиеся гидропероксиды распадаются на радикалы (что приводит к вырожденному разветвлению цепей) или превращаются в различные кислородсодержащие соединения по схеме:



Для замедления или предотвращения окисления углеводородов необходимо ввести в реакционную среду такие соединения (ингибиторы окисления), которые могли бы прерывать цепи окисления путем воздействия с образующимися радикалами $\text{R}\cdot$ или $\text{ROO}\cdot$ или с гидропероксидами (последние в результате разлагаются). Механизм действия ингибиторов окисления неразрывно связан с цепным механизмом окисления, и заключается в том, что ингибиторы InH взаимодействуют с радикалами $\text{ROO}\cdot$ или $\text{R}\cdot$, вследствие чего концентрация последних уменьшается, прерывая цепную реакцию; в результате процесс окисления тормозится:

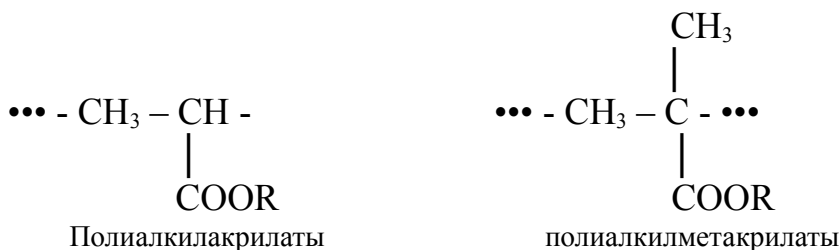


Окисление будет протекать в присутствии ингибитора, хотя и с меньшей скоростью. Чем больше скорость взаимодействия углеводородных радикалов с молекулами ингибиторов, тем эффективнее ингибитор.

Что касается противокоррозийных присадок, можно считать, что их действие сводится к образованию на металле защитных пленок, препятствующих непосредственному воздействию коррозионноактивных

веществ на металл. Пленки эти, кроме того, дезактивируют металл как катализатор окисления. Образование пленок является сложным и длительным процессом с большим количеством различных превращений. Характер, скорость и глубина этого процесса зависит от химического состава присадок и металла и от условий их взаимодействия. Например, для присадок. Содержащих серу, предполагают три типичных направления реакций с металлами: 1) образование соединений типа меркаптидов, тиокислот или их солей; 2) образование сульфидов металлов; 3) образование комплексных соединений металла с присадкой или иные механизмы химического взаимодействия.

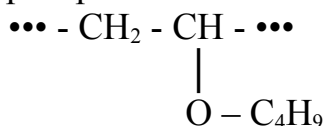
Еще одним важным направлением использования полимеров сложных эфиров акриловой и метакриловой кислоты является их применение в качестве вязкостных присадок к моторным маслам, заметно улучшающих их вязкостно-температурные характеристики и позволяющих производить всесезонные масла:



Для синтеза отечественной вязкостной присадки полиалкилметакрилата «В» используются эфиры метакриловой кислоты и спирты $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$.

Полимеризацию этих эфиров проводят при $65 - 75^\circ\text{C}$ в присутствии бензоилпероксида. Этерификацию акриловой кислоты и полимеризацию эфиров, проводят подобно метакриловым мономерам.. Полиалкилакрилаты по своему строению и свойствам близки к полиалкилметакрилатам, однако, термоокислительная стабильность полиалкилакрилатов ниже, чем у полиалкилметакрилатов, из-за наличия водорода у третичного атома углерода.

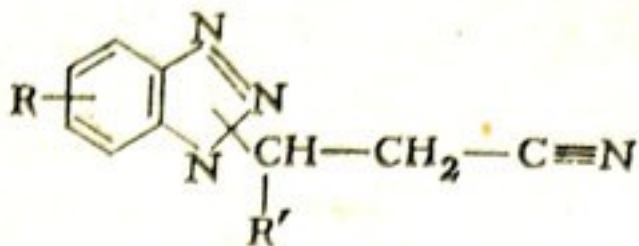
В качестве вязкостных присадок к гидрожидкости АМГ-10, широко используемой в авиации, применяют поливинилалкиловые эфиры. Последние получают катионной полимеризацией простых виниловых эфиров в присутствии катализаторов Фриделя – Крафтса или Циглера – Натта. Полимеры винилбутилового эфира (виниполы) выпускаются двух марок ВБ-2 и ВБ-3, которые различаются молекулярной массой:



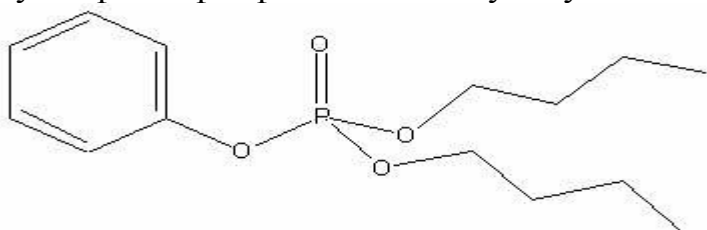
Виниполы ВБ-2 и ВБ-3 с молекулярной массой 6 000 – 12 000 применяются в гидротормозных и гидравлических жидкостях, а также в авиационных маслах. Винипол не только повышает вязкость и индекс вязкости масел, но и улучшает их смазывающие свойства, однако он недостаточно устойчив к механической и термоокислительной деструкции.. Более устойчив к этим

воздействиям поливинилэтиловый эфир, который также применяется в качестве вязкостной присадки.

В синтетические мала, работающие при высокой температуре в турбореактивных двигателях для повышения термоокислительной стабильности добавляют простые или сложные эфиры гидроксibenзотриазола:



Еще одним важным семейством сложных эфиров фосфорной кислоты, нашедшим широкое применение в качестве основы негорючей гидрожидкости для современных самолетов НГЖ -5у является *Дибутилфенилфосфат*, а *гексаметилфосфорамид* - антиобледенитель топлива реактивных двигателей.. *Триметилфосфат* применяется в автомобильной промышленности как присадка против подгорания свеч и как добавка к бензину для регулировки калильного зажигания и детонации. Дибутилфенилфосфат имеет следующую химическую формулу:



бутильные радикалы C_4H_9

Он весьма токсичен и требует большой осторожности и соблюдения специальных правил и норм техники безопасности при работе с ним.

безопасности при работе с ним.

Карбоциклические соединения.

Карбоциклическими соединениями называются углеводороды с замкнутой цепью (цикл) Причем циклы построены только из атомов углерода, связанных между собой σ связью.

Карбоциклические соединения включают два ряда: алициклический и ароматический.

Алициклический ряд.

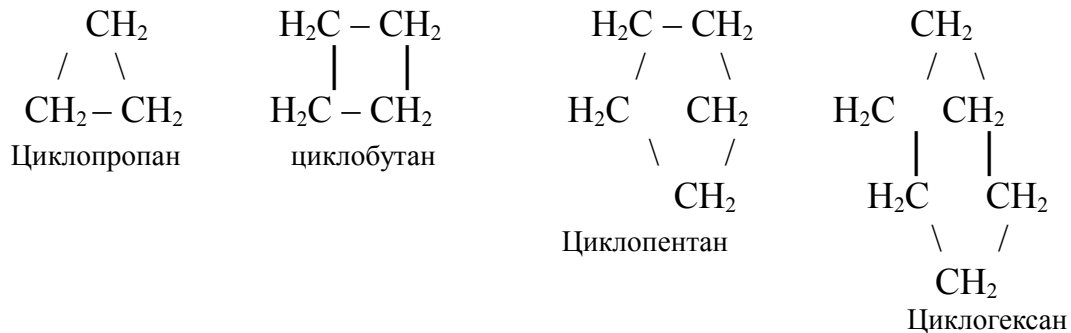
Простейшими соединениями этого ряда являются циклопарафины или нафтены. Наряду с циклопарафинами существуют циклоолефины, циклодиолефины и циклоацетилены.

Изомерия.



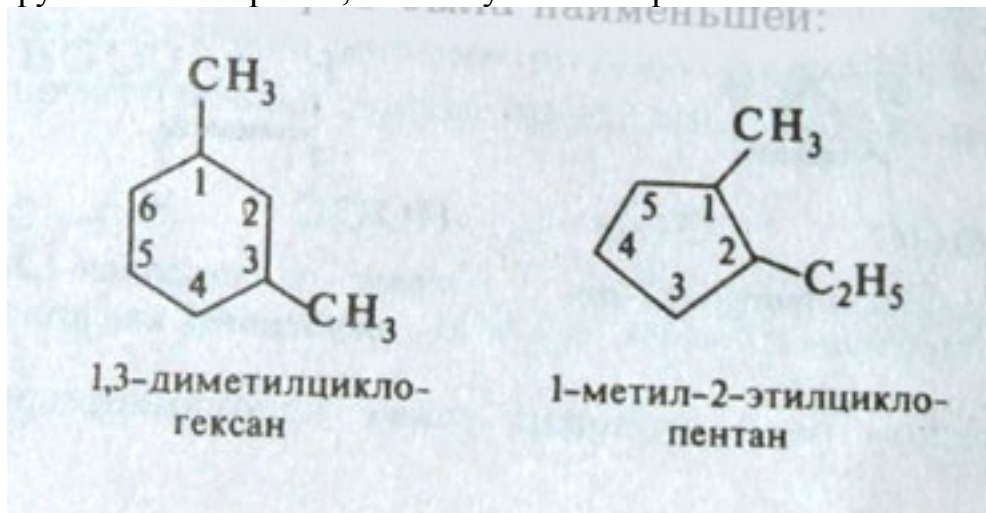
Номенклатура.

Название алициклических соединений образуются прибавлением приставки **ЦИКЛО** к названию соответствующего алифатического соединения..



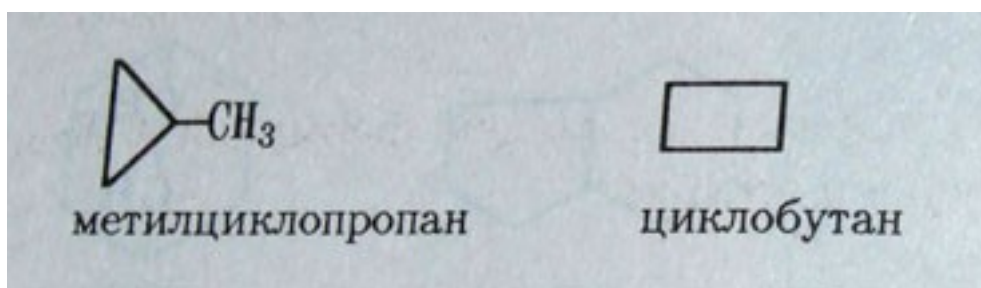
Циклоалканы иначе называют полиметиленовыми углеводородами, т.е, состоящими из связанных между собой в кольце метиленовых групп. Или *нафтенами*, т.к. производные циклопентана и циклогексана содержатся в

некоторых сортах нефти. При наличии заместителей в кольце их положение нумеруют таким образом, чтобы сумма номеров была наименьшей:

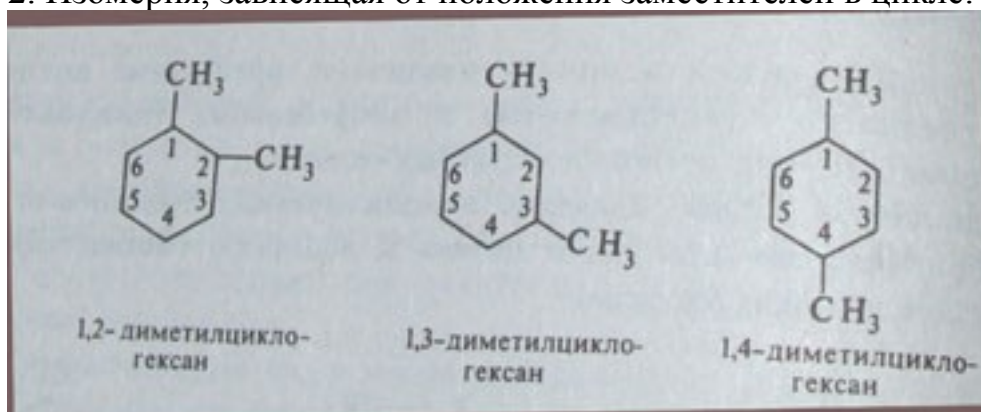


В непредельных алициклических углеводородах (циклоалкеновых) двойную связь обозначают окончанием *ЕН* или *ДИЕН* положение их также указывают по возможности наименьшими цифрами:

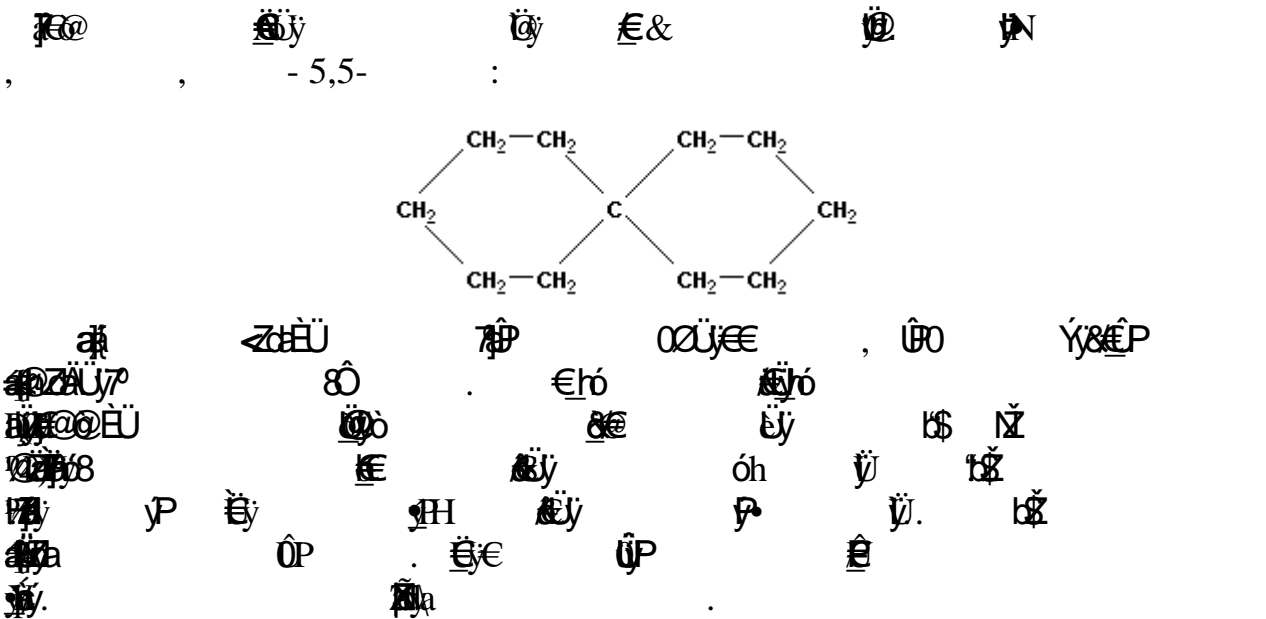
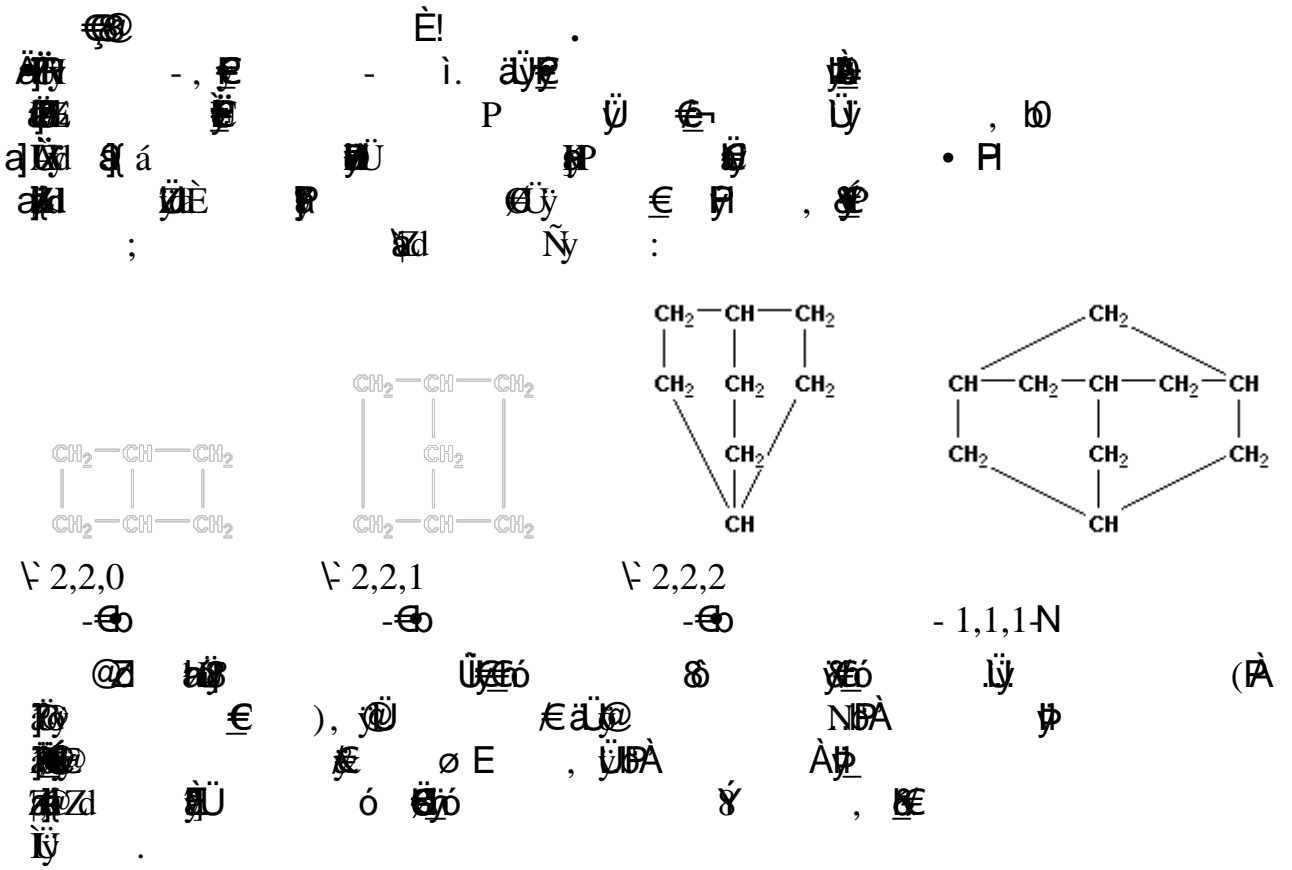
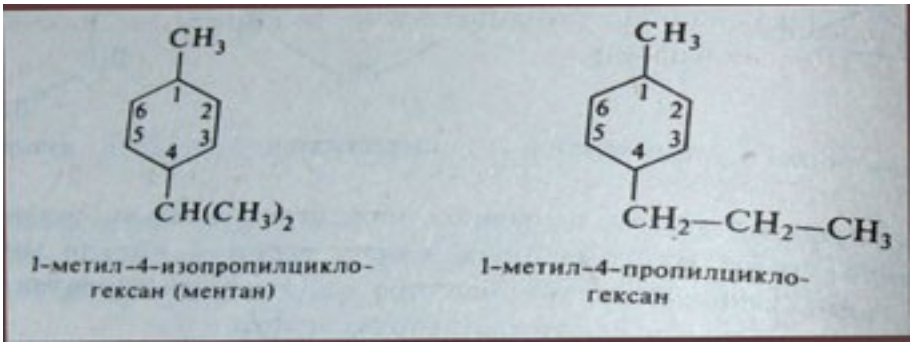
1. Изомерия связанная с размером цикла:



2. Изомерия, зависящая от положения заместителей в цикле:



3. Изомерия боковых цепей:



C_nH_{2n}



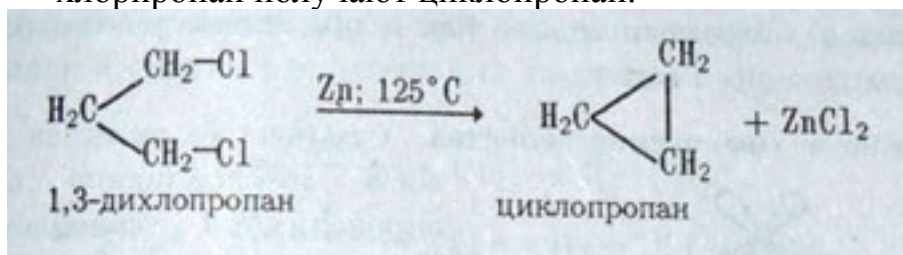
12.5

Способы получения.

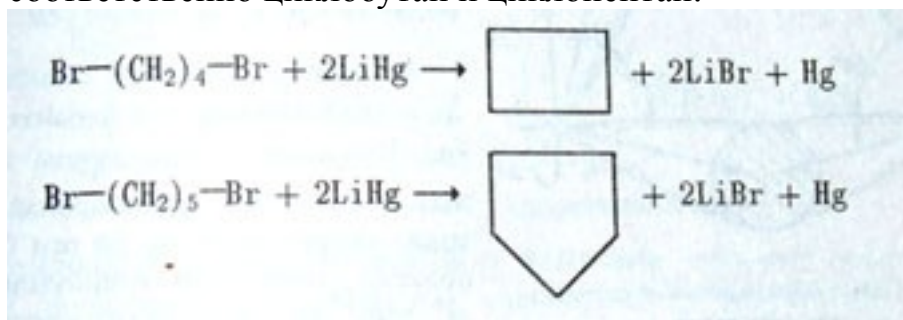
Некоторые циклоалканы (циклопентаны, циклогексаны и их производные) довольно широко распространены в природе и составляют основную часть некоторых сортов нефти (кавказской, калифорнийской и др.) длительное время широко использовавшихся при производстве качественных авиамасел (ИПМ-10). Необходимо отметить, что в последнее время природные источники этих ценных нефтей истощились, что сделало актуальным синтетическое производство подобных компонентов высококачественных моторных масел, работающих в широком интервале температур.

Состав циклоалканов выражается общей формулой C_nH_{2n} , т.е. они изомерны этиленовым углеводородам.

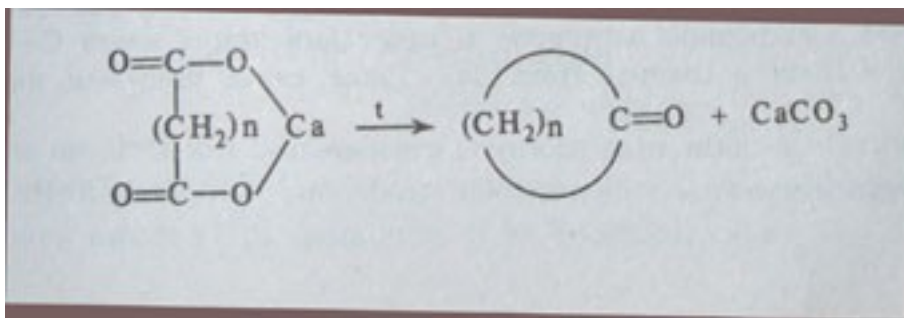
1. Низшие циклы синтезируют, исходя из дигалогенпроизводных. Например, действием цинковой пыли в спиртовом растворе на 1,3-хлорпропан получают циклопропан.



- 2.1.4 дибромбутан и 1,5-дибромпентан в диоксане (или тетрагидрофуране в присутствии амальгамы лития образуют, соответственно циклобутан и циклопентан:

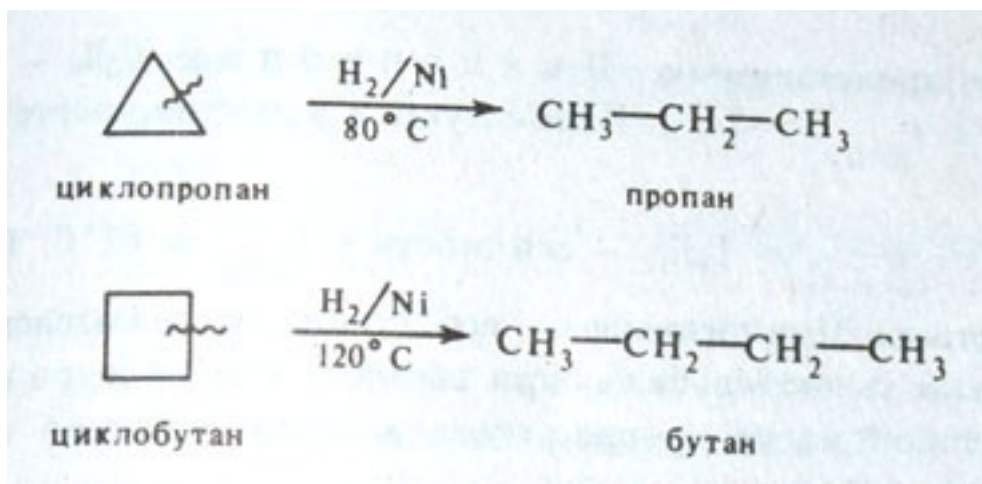


Циклы с пятью и более атомами углерода можно получить пиролизом кальциевых и ториевых солей двухосновных кислот:

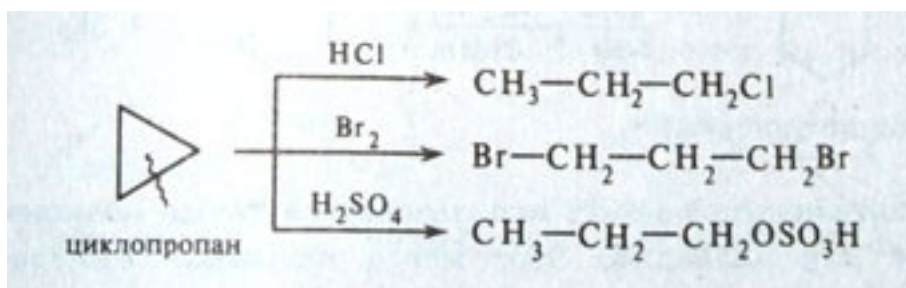


Химические свойства

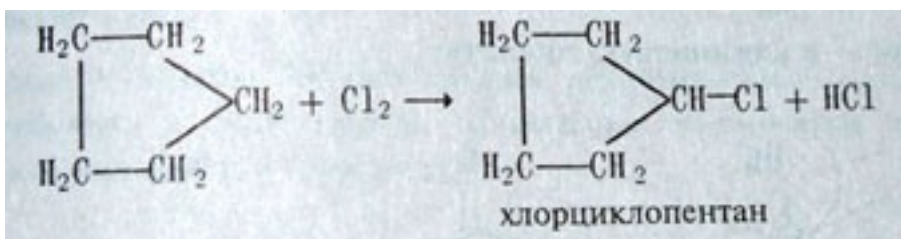
1. Циклопропан и циклобутан могут проявлять свойства непредельных углеводородов. Это объясняется неустойчивостью циклов, которые при взаимодействии с некоторыми реагентами легко раскрываются. Например, циклопропан при 80°C , а циклобутан при 120°C гидрируются в присутствии Ni катализатора с разрывом С-С связей:



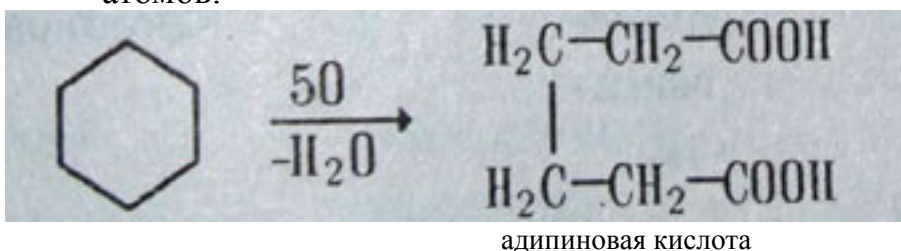
Эти циклы раскрываются также при действии на них галогенов, галогенводородов и сильных минеральных кислот:



2. Для циклоалканов с пятью и более атомами углерода в цикле характерны обычные реакции замещения:



3. Циклоалканы окисляются при действии сильных окислителей, образуя двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов:

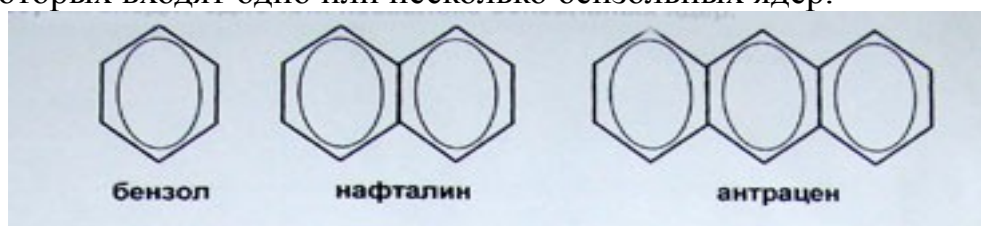


В масляных фракциях нефтей в большом количестве находятся моно- и полициклические углеводороды – нафтены с пяти и шестичленными кольцами в структуре молекул, а также ароматические и нафтеноароматические углеводороды.

Нафтены присутствуют в жидкой и твердой (кристаллической) фазах, входя в состав церезинов. Наиболее легко кристаллизуются нафтены с длинной боковой алкильной группой нормального строения. При наличии разветвленной боковой цепи (ее изостроения) или нескольких боковых цепей меньшей длины вместо одной длинной, температура плавления нафтеноев значительно понижается. Но, в то же время, нафтены, молекулы которых вместо одной длинной боковой цепи при циклическом ядре имеют несколько боковых цепей с тем же количеством атомов углерода в них, обладают значительно большей вязкостью и худшими вязкостно-температурными свойствами. Аналогичное влияние на вязкостные свойства оказывает наличие и размеры боковых цепей также у других циклических углеводородов – ароматических и нафтеноароматических. При этом для всех алкил замещенных циклических углеводородов характерно повышение вязкости с одновременным ухудшением вязкостно-температурных свойств при увеличении отношения числа атомов углерода, находящихся в циклической части молекулы, к числу атомов углерода в боковых цепях. Особенно этот эффект проявляется при наличии в молекуле трех и более колец.

Ароматический ряд

Ароматический ряд образуют карбоциклические соединения, в состав которых входят одно или несколько бензольных ядер.



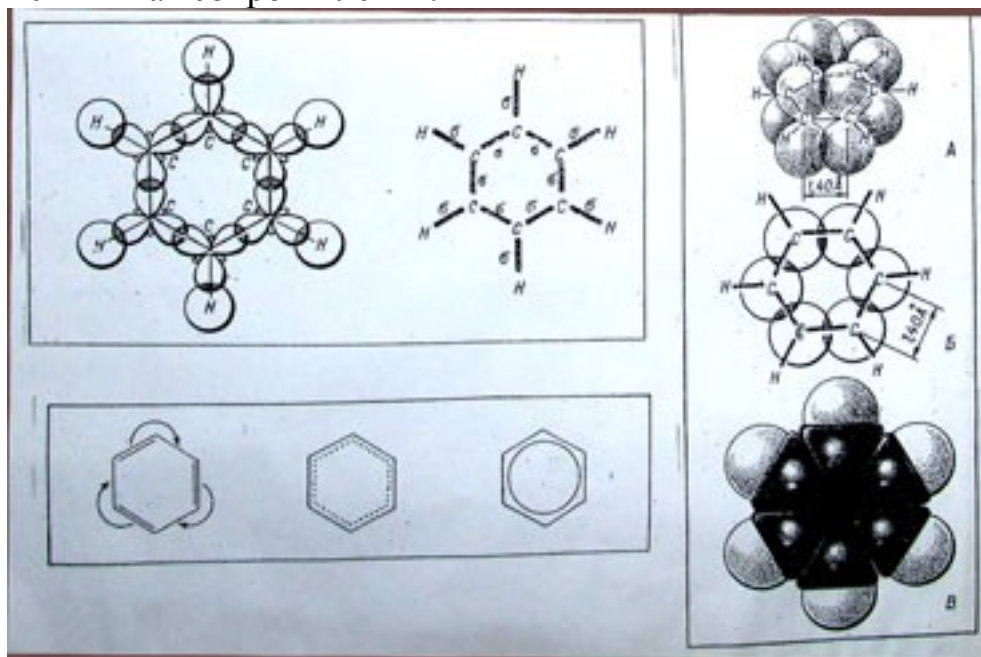
Данный ряд объединяет соединения, различных классов – углеводороды, гидроксилсодержащие и карбонилсодержащие соединения, карбоновые кислоты, галогенпроизводные, амины, нитросоединения, соединения со смешанными функциями и т.д.

Строение бензола

Молекула бензола (молекулярная формула C_6H_6) имеет циклическое строение, в которой все связи между атомами углерода равноценны. Все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости, и они связаны друг с другом σ связями.

Каждый из углеродных атомов имеет, кроме того, по одному π электрону, находящемуся на гантелеподобных орбиталях, оси которых расположены под прямыми углами к плоскости кольца. Все шесть атомов углерода находятся в sp^2 гибридном состоянии. Кольцо замыкается без напряжений.

Все π электроны распределяются симметрично вокруг кольца и могут свободно перемещаться по кольцу. Бензольное кольцо рассматривается как замкнутый сверхпроводник, в котором электроны движутся свободно, не испытывая сопротивления.



Ароматические углеводороды

К классу ароматических углеводородов наиболее простого типа с общей формулой C_nH_{2n-6} (при $n > 6$ относится бензол и его гомологи.

Изомерия

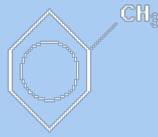
По числу углеродных атомов в заместителях; по расположению заместителей в кольце :

106

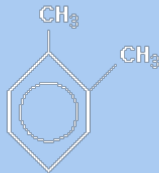


□□

□□□□
(□□□□□)

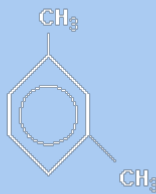


□□



1,2-~~□□□□~~

(□□□□)



1,3-~~□□□□~~

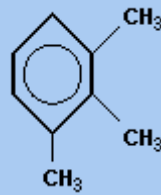
(□□□□)

□□□□
(□□□□□)

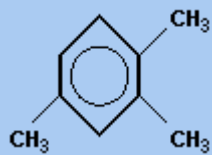


1,4-~~□□□□~~

(□□□□)

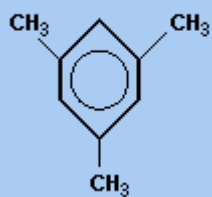


1,2,3-~~□□□□~~



1,2,4-~~□□□□~~

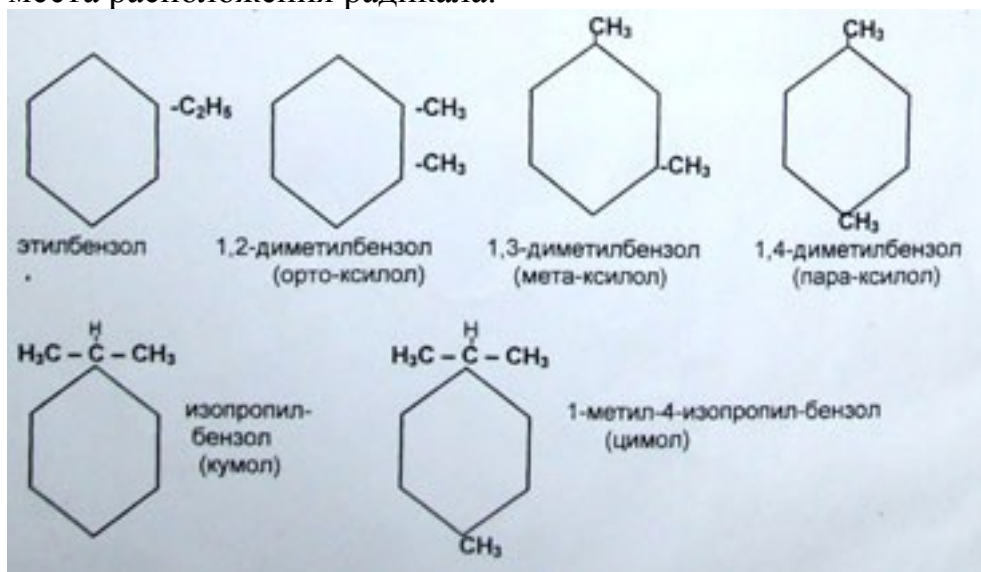
□□□□



1,3,5-~~□□□□~~

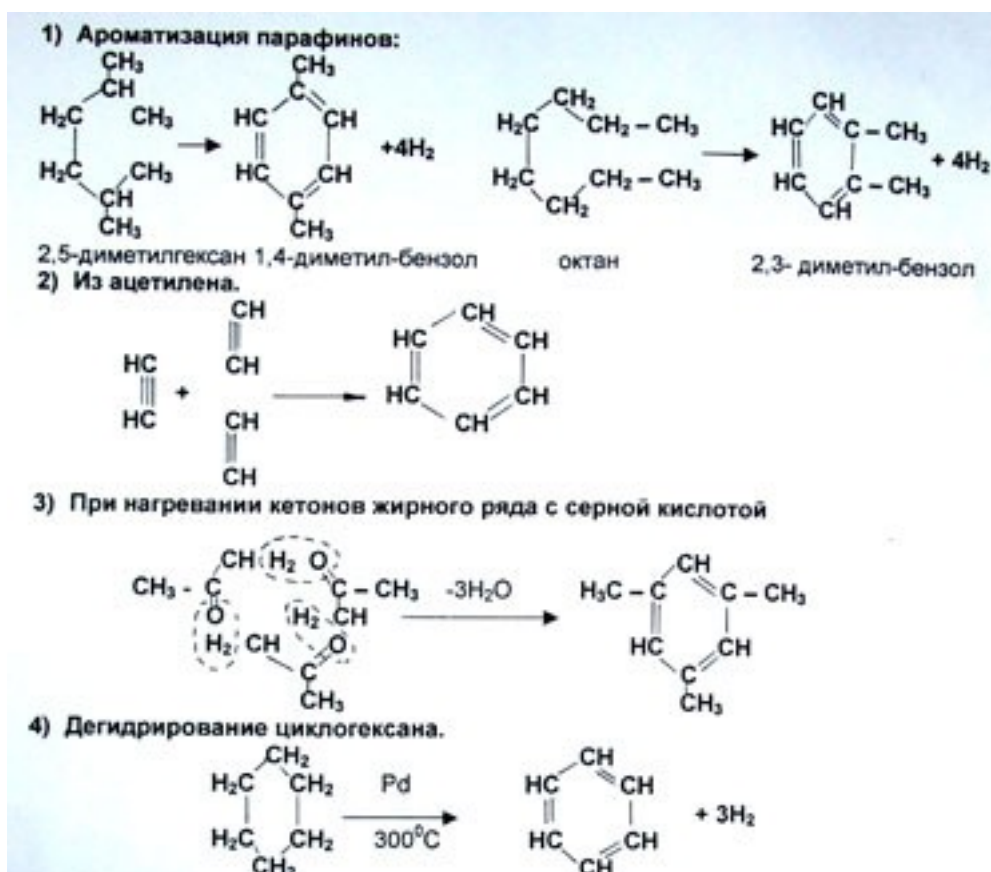
Номенклатура

Названия ароматических углеводородов образуются из названий соответствующих радикалов с добавлением слова *БЕНЗОЛ* и указанием места расположения радикала.



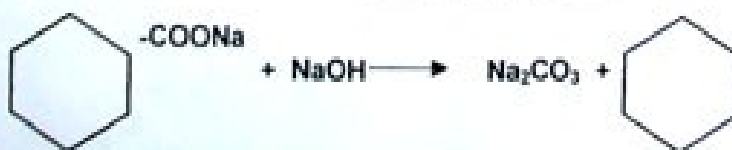
Способы получения

Получение ароматических углеводородов из соединений жирного и алициклического ряда.



Получение ароматических углеводородов из ароматических соединений.

1) Перегонка солей бензойной кислоты со щелочами.

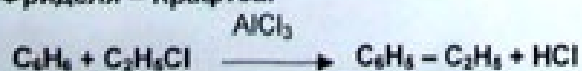


натриевая соль бензойной кислоты

2) Реакция Вюрца - Фиттига .



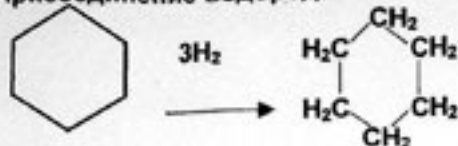
3) Реакция Фриделя - Крафтса.



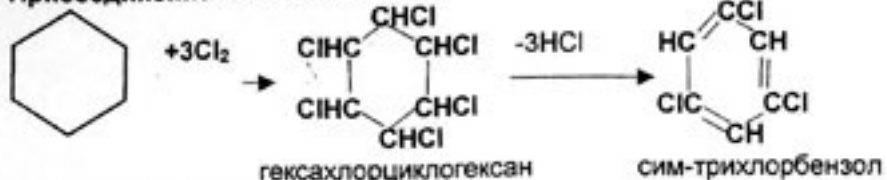
Химические свойства

Реакции присоединения

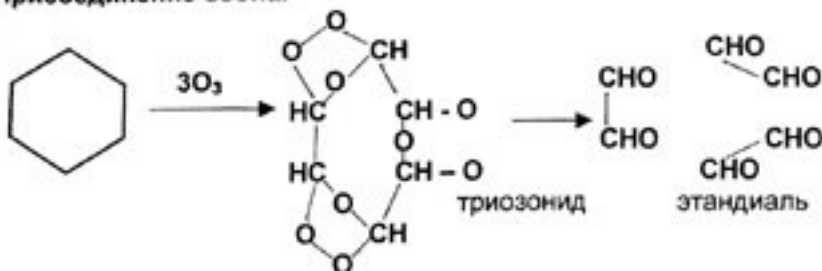
1) Присоединение водорода.



2) Присоединение галогенов.

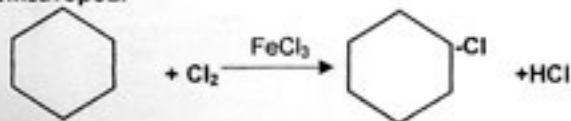


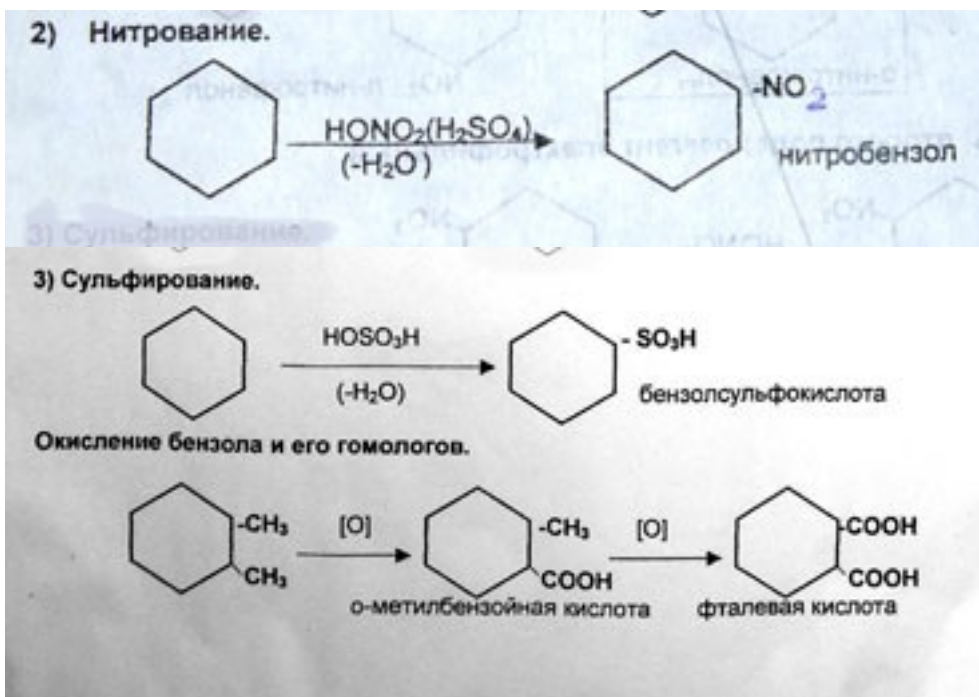
3) Присоединение озона.



Реакции замещения

1) Замещение атома водорода при действии галогенов в присутствии катализаторов.





Производные ароматических углеводородов

Существенной особенностью реакций производных ароматических углеводородов является то, что новые заместители вступают в бензольное кольцо в определенные положения по отношению к уже имеющимся заместителям.

Правила ориентации в бензольном кольце.

Реакционная способность атома углерода определяется следующими факторами:

1. положением и природой уже имеющихся заместителей;
2. природой действующего агента;
3. условиями проведения реакции.

Заместители первого рода (электронодоноры):

ОН, ОР, ОСОР, SH, SR, NH₂, NHR, NR₂, NHCOR, CH₃, CH₂R, CR₃, F, Cl, Br, J

Заместители второго рода (электроноакцепторы):

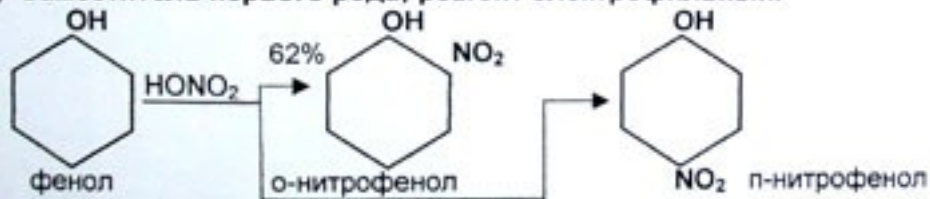
SO₃H, NO₂, CHO, COR, COOH, COOR, CN, CCl₃, NH₃⁺, NR₃⁺

Заместители первого рода облегчают реакции с электрофильными реагентами (кроме галогенов), причем они ориентируют новые заместители в орто – и пара- положения.

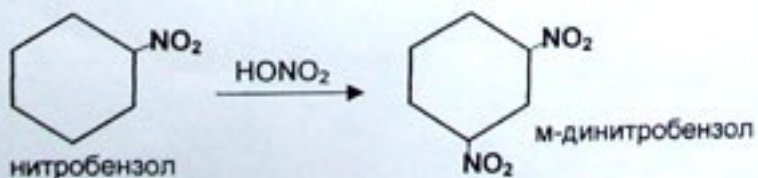
Заместители второго рода затрудняют реакции с электрофильными реагентами, причем ориентируют заместитель в мета- положение. В то же время эти заместители облегчают реакции с нуклеофильными реагентами.

Примеры:

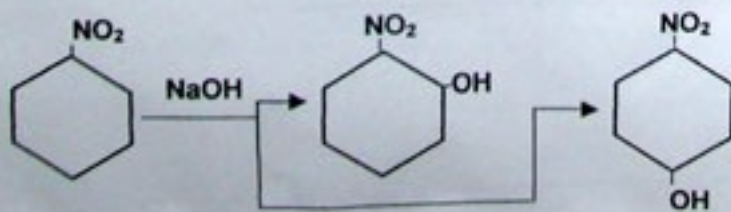
1) Заместитель первого рода; реагент электрофильный.



2) Заместитель второго рода; реагент электрофильный.



3) Заместитель первого рода; реагент нуклеофильный.



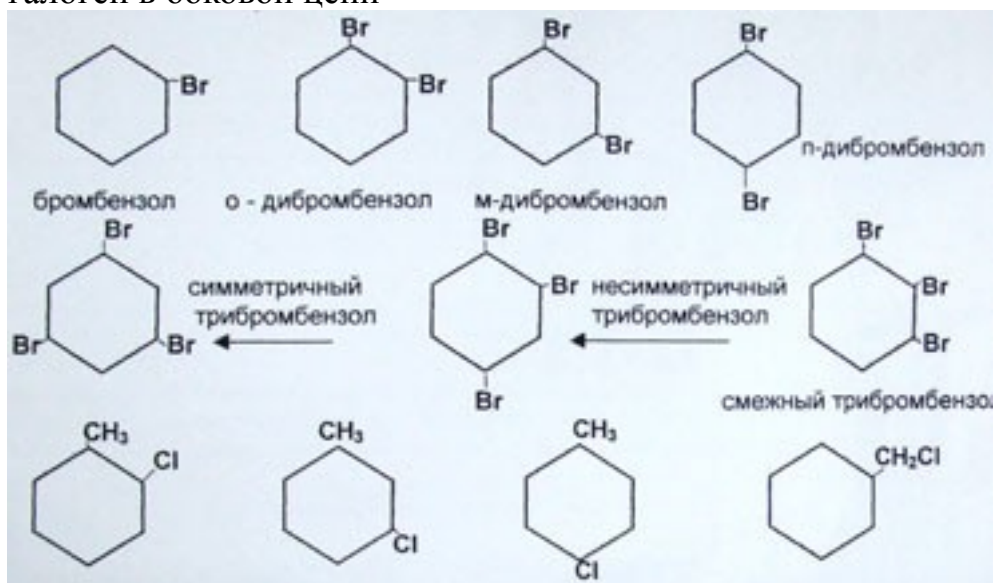
Ароматические галогенпроизводные

Ароматические галогенпроизводные разделяются по строению и методам получения на две группы:

1. Соединения, содержащие галоген в ядре;
2. соединения, содержащие галоген в боковой цепи.

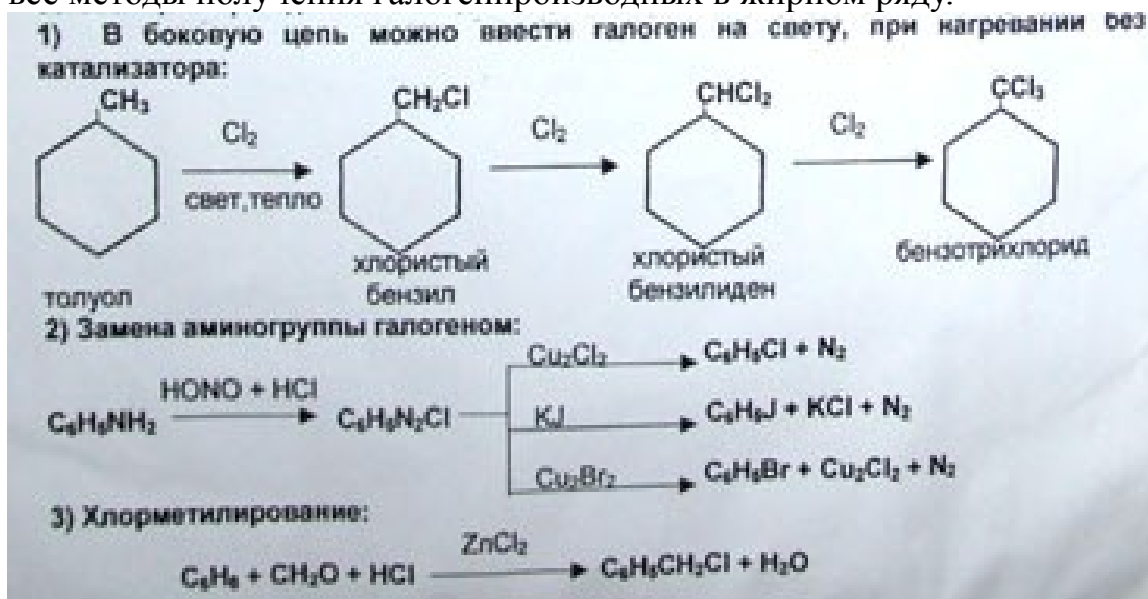
Бензол образует моногалогензамещенное, дигалогензамещенные (с одинаковым галогеном), три и тетрагалогензамещенные, пента- и гексагалогензамещенные соединения.

Толуолу отвечают 4 моногалогензамещенных, из которых одно имеет галоген в боковой цепи



Способы получения

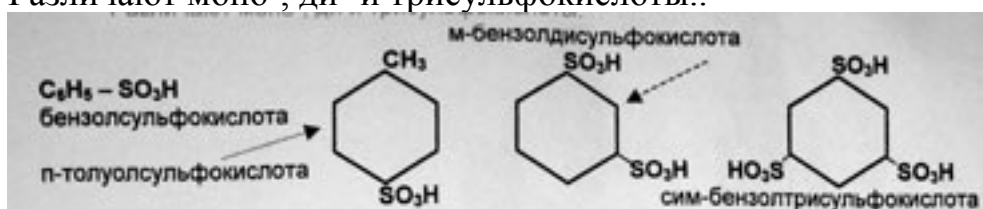
Для получения галогенпроизводных с галогеном в боковой цепи пригодны все методы получения галогенпроизводных в жирном ряду.



Ароматические сульфокислоты

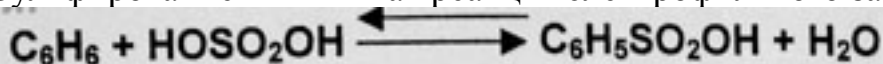
Ароматическими сульфокислотами называются соединения, содержащие сульфогруппу SO_3H в боковой цепи.

Различают моно-, ди- и трисульфокислоты..



Способы получения

Сульфокислоты получают прямым сульфированием углеводородов серной кислотой. Сульфирование обычно проводят избытком концентрированной (94-96%) серной кислоты при нагревании (120 – 160°C), а также олеумом и SO_3 . Сульфирование – типичная реакция электрофильного замещения.

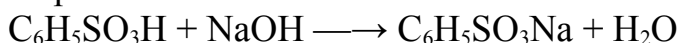


Гомологи бензола сульфируются в орo- и пара- положения.

Химические свойства

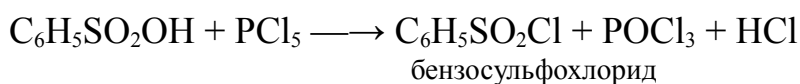
Ароматические сульфокислоты – довольно сильные кислоты. Из химических свойств следует отметить следующие:

1. Образование солей

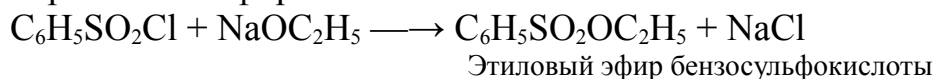


Натриевая соль бензолсульфокислоты

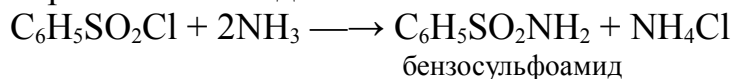
2. Образование сульфохлоридов:



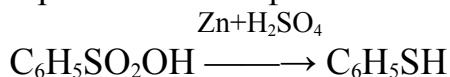
3. Образование эфиров:



4. Образование амидов

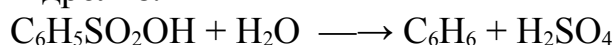


5. Образование тиофенолов:

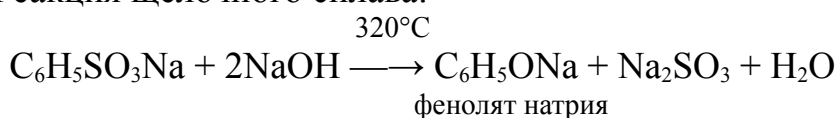


Реакции второй группы

1. Гидролиз:

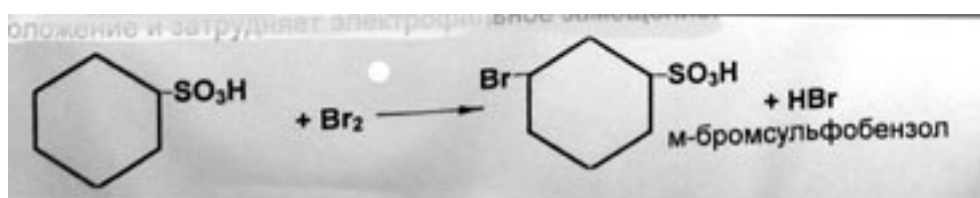


2. Реакция щелочного сплава:



Реакции третьей группы

Галогенирование и нитрование. Сульфогруппа ориентирует заместителей в мета- положение и затрудняет электрофильное замещение:



Ароматические нитросоединения

Нитросоединениями ароматических углеводородов называют производные бензола, которые содержат в молекуле одну или несколько нитрогрупп.

Нитрогруппа может быть связана с бензольным ядром или может находиться в боковой цепи. Нитрогруппа содержит семиполярную связь.

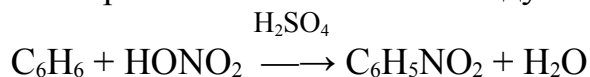
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ - нитробензол $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2$ нитротолуол
(о-, п, м- изомеры) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$ фенилнитрометан.

Нитросоединения с нитрогруппой в ядре

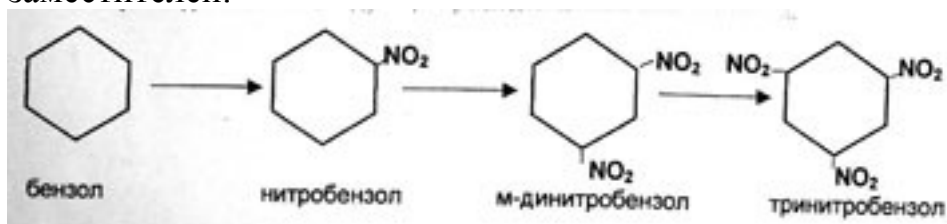
Способы получения

Ароматические соединения с нитрогруппой в ядре получают нитрованием ароматических углеводородов нитрующей смесью, которая

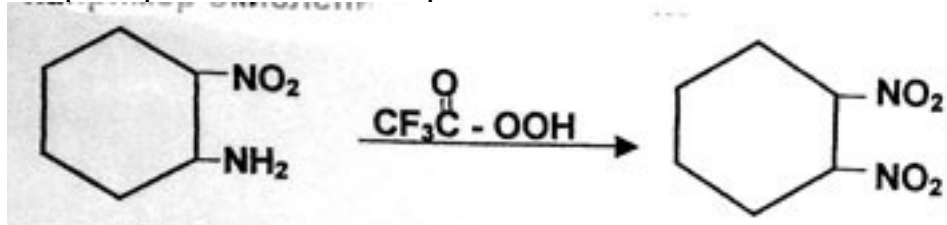
представляет собой смесь концентрированных азотной и серной кислот. При взаимодействии этих кислот образуется ион *нитрония* ${}^+\text{NO}_2$, который является нитрующим агентом. Серная кислота в этой реакции, являясь катализатором, способствует образованию иона нитрония. Процесс нитрования протекает при температуре, не превышающей 40 – 50°C. Реакция нитрования описывается следующей формулой:



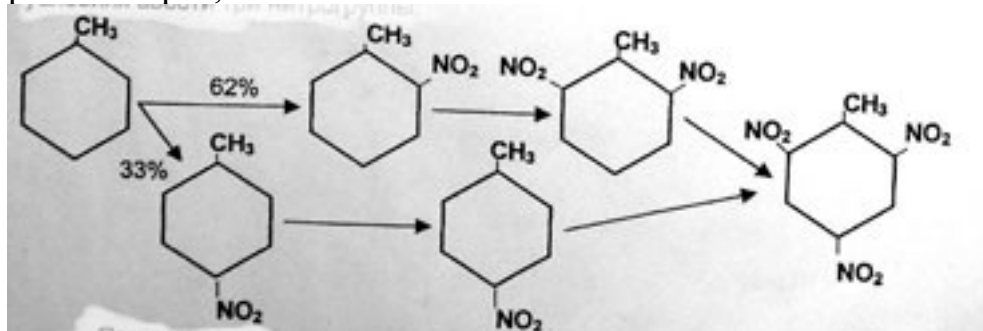
При повышенной температуре, в смеси дымящихся азотной и серных кислот образуются полинитросоединения со следующим расположением заместителей:



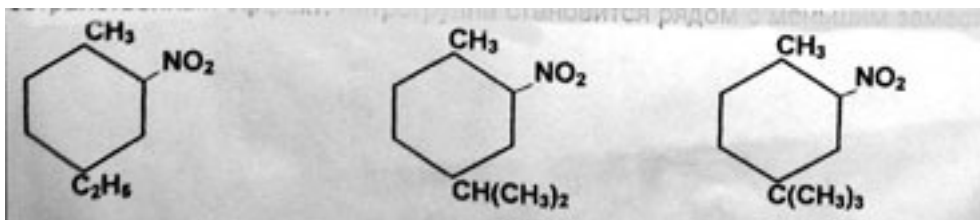
В орто- положении нитрогруппы можно получить только обходным путем, например окислением нитроанилинов:



При наличии в ядре заместителей, облегчающих нитрование, удастся в обычных условиях ввести три нитрогруппы.. Так толуол нитруется в 24 раза быстрее, чем бензол:



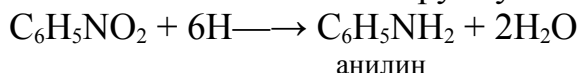
При нитровании гомологов бензола, имеющих два заместителя, сказывается пространственный эффект: нитрогруппа становится рядом с меньшим заместителем.



Химические свойства

Химические свойства ароматических нитросоединений, определяются нитрогруппой и бензольным кольцом, которые влияют друг на друга. Для них характерны реакции восстановления и замещения.

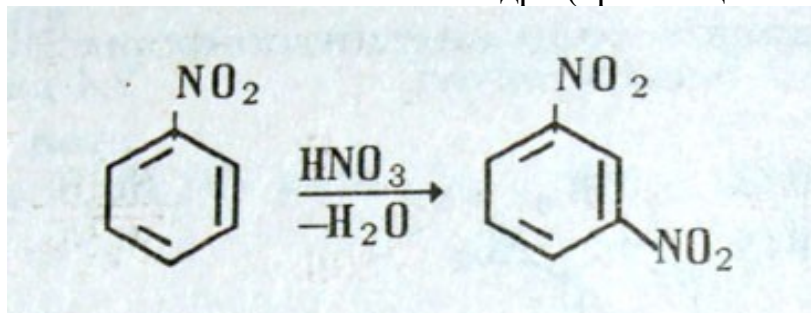
1. Восстановление в аминогруппу:



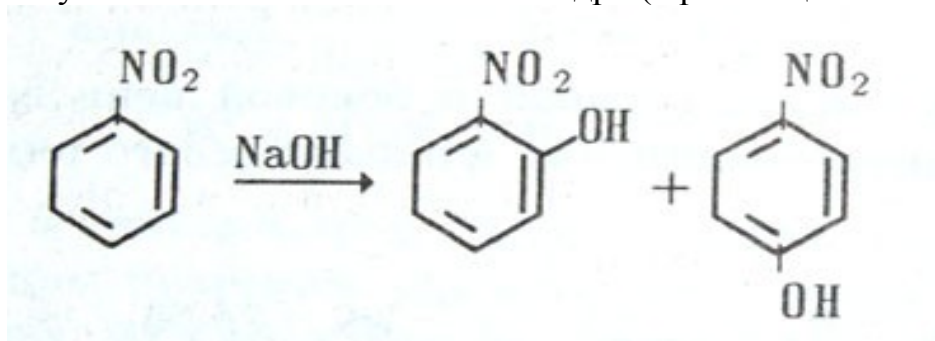
Эта реакция была открыта Зининым в 1842 г.

2. Замещение:

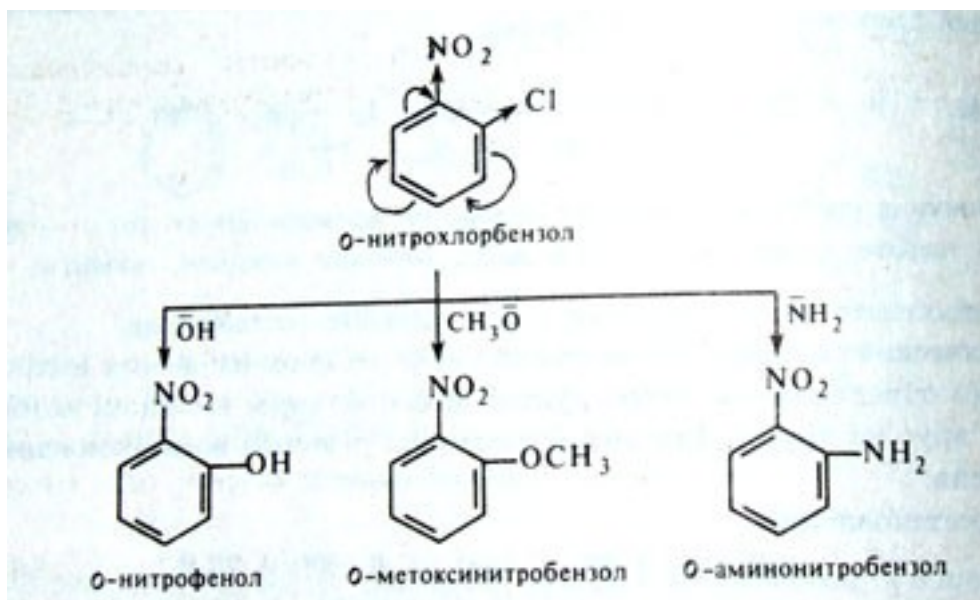
а) В реакциях электрофильного замещения нитрогруппа затрудняет вступление новых заместителей в ядро (ориентация в м-положение):



б) В реакциях нуклеофильного замещения нитрогруппа способствует вступлению нового заместителя в ядро (ориентация в о- и п- положения):



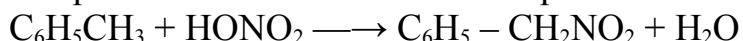
Если в бензольном кольце, в о- и п- положении по отношению к нитрогруппе находится атом галогена, то он приобретает высокую подвижность и может легко замещаться в нуклеофильные агенты:



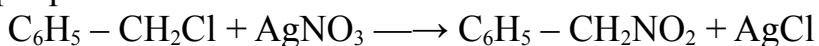
Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи.

Способы получения

1. Нитрование гомологов бензола в разбавленной азотной кислоте:

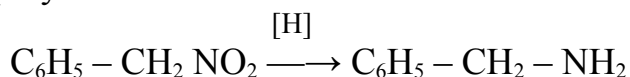


2. Реакция галогенпроизводных с галогеном в боковой цепи с нитратом серебра:

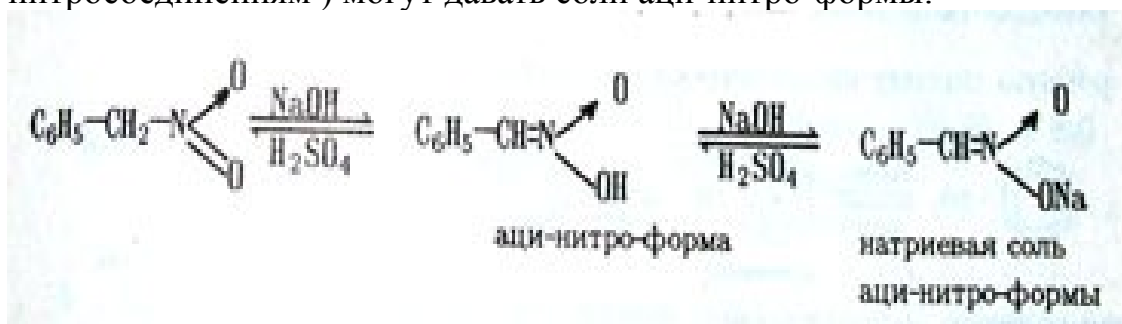


Химические свойства

Нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи при восстановлении образуют амины:



Со щелочами такие нитросоединения (подобно алифатическим нитросоединениям) могут давать соли аци-нитро-формы:



Эта реакция служит отличием нитросоединений с нитрогруппой в боковой цепи от нитросоединений с нитрогруппой в ядре.

Ароматические амины нашли широкое применение в качестве антиокислительных присадок к моторным и авиационным маслам. В частности в промышленных масштабах выпускаются фенил- α -нафтиламин, дифениламин. Такие присадки хорошо работают в интервале температур

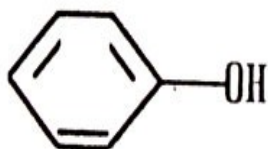
до +175°C. При более высоких температурах они в результате реакций аолимеризации и поликонденсации выпадают в осадок из масел.

Ароматические оксисоединения.

Ароматические оксисоединения разделяются на две группы: фенолы, у которых гидроксильная группа связана непосредственно с бензольным ядром, и ароматические спирты, содержащие гидроксильную группу в боковой цепи.

Фенолы.

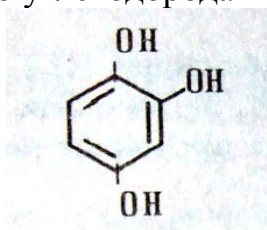
Органические соединения, содержащие в молекуле гидроксильную группу, связанную непосредственно с бензольным кольцом, называют фенолами:



В зависимости от числа гидроксильных групп в ядре различают одно-, двух- и трехатомные фенолы.

Номенклатура.

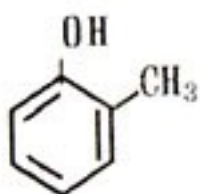
Фенолы называют или тривиальными названиями например C_6H_5OH – фенол; $CH_3 - C_6H_4 - OH$ – крезол или по систематической номенклатуре (чаще для замещенных фенола) – добавляя суффикс *ОЛ* к названию ароматического углеводорода



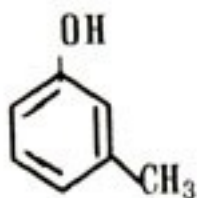
бензентриол – 1,2,4

Изомерия

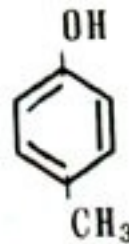
Метильному гомологу фенола соответствуют три изомера:



о- крезол

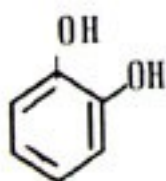


м-крезол

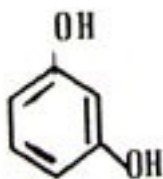


п-крезол

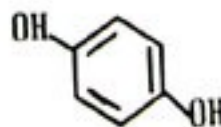
Двухатомные фенолы (дегидроксibenзолы) также существуют в виде трех изомеров:



пирокатехин
(бензодиол -1,2)



резорцин
(бензодиол -1,3)



гидрохинон
(бензодиол -1,4)

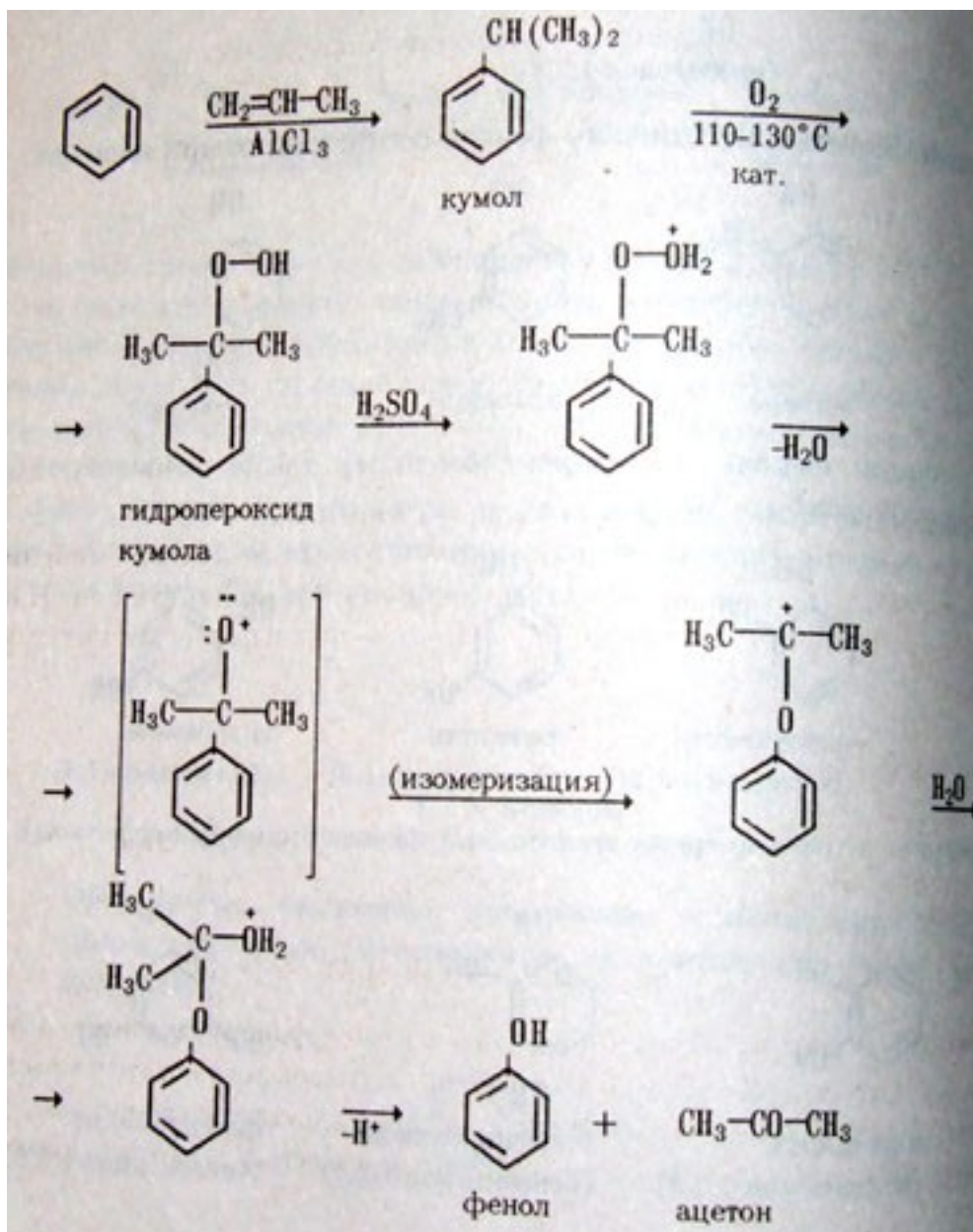
Аналогично этой схеме существуют изомеры трехатомных ароматических спиртов.

Получение.

Фенол и его метильные гомологи – о, м- и п- крезолы содержатся в значительных количествах в каменноугольной смоле. Однако фенол можно получать синтетическими способами.

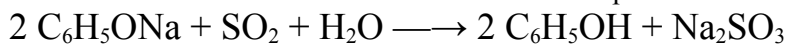
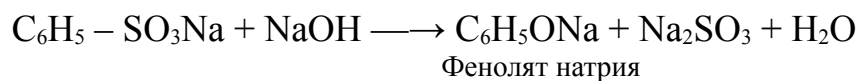
1 Получение из кумола (изопропилбензола). В качестве исходного сырья используют бензол и пропилен.

Процесс идет по схеме:

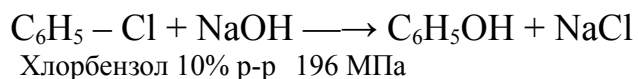


Этот метод позволяет одновременно получать два очень ценных продукта – фенол и ацетон.

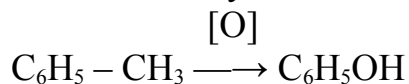
2. Получение из солей сульфокислот (щелочной плав)



3. Получение из ароматических галогенпроизводных:



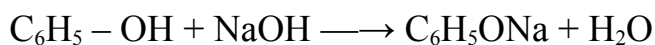
4. Окисление толуола



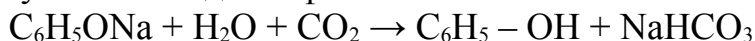
Химические свойства

Химические свойства фенолов определяются гидроксильной группой и связанной с ней бензольным ядром.

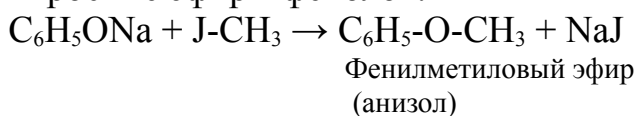
1. Взаимодействие со щелочами. При этом фенолы образуют соли – *феноляты*:



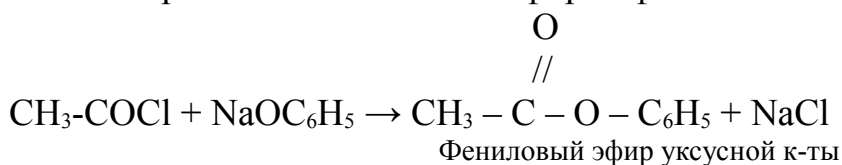
Поскольку кислые свойства фенолов выражены слабо, то феноляты разлагаются даже такой слабой кислотой, как угольная. В результате образуется свободный фенол:



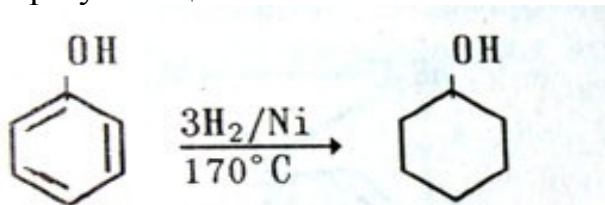
2. Реакция с галогеналкилами, ангидридами и галогенангидридами кислот. При взаимодействии фенолятов с галогеналкилами образуются простые эфиры фенолов:



Феноляты вступают в реакцию с ангидридами и галогенангидридами кислот с образованием сложных эфиров фенолов:



3. Гидрирование. При каталитическом (Ni) гидрировании фенола образуется циклогексанол:

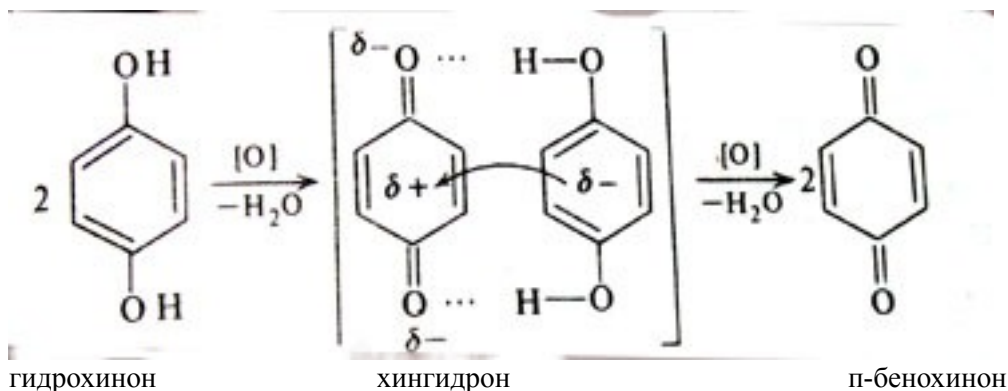


циклогексанол

Циклогексанол при окислении превращается в циклогексанон или адипиновую кислоты, которые применяют при производстве искусственных волокон – капрона и нейлона.

4. Из фенолов полимеризацией получают фенолформальдегидные смолы. Двух- и трехатомные фенолы во многих химических реакциях могут участвовать одной, двумя или тремя гидроксильными группами.

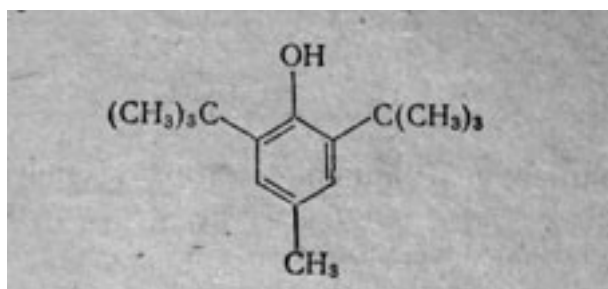
Двухатомные фенолы – более сильные кислоты, чем одноатомный фенол. Они легко окисляются и являются сильными восстановителями. Так, п-гидрохинон при окислении превращается в п-бензохинон (или просто хинон).



п-бензохинон, легко восстанавливаясь, снова превращается в гидрохинон. Поскольку в восстановлении участвуют водородные ионы, система хинон – гидрохинон используется как индикаторный электрод для определения концентрации водородных ионов (рН) в водных растворах.

Хиноны имеют строение непредельных дикетонов. В химическом отношении они весьма реакционноспособны – присоединяют спирты, галогены, амины, кислоты. Хиноны также вступают в реакцию диенового синтеза. Несмотря на то, что между хинонами и двухатомными фенолами существует тесная связь, хиноны не являются в строгом смысле слова ароматическими соединениями.

Широкое применение фенольные соединения нашли в качестве антиокислительных присадок к топливам и моторным маслам. Одной из наиболее распространенных присадок такого типа является соединение, имеющее торговое название *ионол*. Его производят в широких масштабах алкилированием п-крезола изобутиленом и добавляют к топливам и маслам в концентрации 0,2-0,3%. Присадки такого типа снижают окисление товарных продуктах при температурах до 170°C



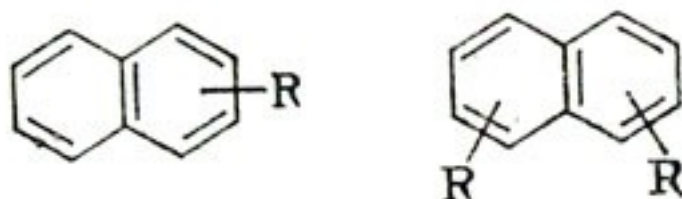
4-метил-2,6 ди-трет-бутилфенол (ионол)

Широко применяются сложные ароматические соединения при синтезе депрессорных присадок к смазочным маслам. Такие присадки призваны улучшить низкотемпературные характеристики моторных и авиационных масел.

Получение низкозастывающих высококачественных смазочных материалов является весьма важной проблемой, требующей рационального решения. Наилучшим сырьем для производства таких масел являются нефти парафинового основания, содержащие твердые углеводороды в масляных фракциях. Однако, значительная часть этих углеводородов теряются при

глубокой депарафинизации при их производстве. Поэтому целесообразным является применение присадок-депрессоров, снижающих температуру застывания масел. Использование депрессоров позволяет значительно расширить сырьевую базу при производстве высококачественных масел. В некоторых случаях даже без удаления парафиновых углеводородов.

Отечественными исследователями в 20х годах прошлого века показали способность высокомолекулярных смолистых веществ понижать температуру застывания масел. В качестве депрессорных присадок предложено использовать широкий круг различных химических веществ, которые при всем их разнообразии имеют некоторые сходные черты – наличие полярных групп или ароматических ядер и длинных алифатических цепей, высокую молекулярную массу (800 – 1000) и хорошую растворимость в минеральных маслах. В качестве депрессоров рекомендованы алкилпроизводные нафталина и алкилфенолы. Где R – алкил $C_{24} - C_{30}$.



Положение алкильных радикалов в этих соединениях окончательно не установлено, т.к. алкилирование нафталина осуществляется хлорированным парафином, представляющим собой смесь высокомолекулярных алкилхлоридов в различных положениях.

Высокоэффективный продукт типа парафлю (левая формула) был получен при алкилировании нафталина хлорированным церезином. Для остаточных масел в качестве депрессора рекомендуется использовать алкилфенольные соединения. С длинными парафиновыми цепями.

В качестве депрессоров возможно применение ряда соединений, синтезированных конденсацией различных алкилфенолов с длинными боковыми цепями (моно и три-алкилфенолов) и триалкил- β -нафтола с формальдегидом и 1,2 дихлорэтаном.

Механизм действия депрессорных присадок весьма сложен и до конца не изучен. Одни исследователи считают, что твердые углеводороды, кристаллизующиеся из масла, представляют собой смесь углеводородов парафинового, нафтенового и ароматического рядов. Большинство углеводородов относится к изоморфным веществам, способным кристаллизоваться, образуя большие смешанные кристаллы. Очевидно, что одна из возможностей образования смешанных кристаллов обусловлена наличием у компонентов длинных углеводородных цепей (в основном нормального строения). Исследования микроструктуры смешанных кристаллов при помощи электронного микроскопа показали, что их форма и в особенности их размеры при оптимальных условиях охлаждения зависят от концентрации твердых углеводородов. Хотя и относящимся к различным

классам углеводородов, но близких по температуре плавления, и от того какой тип углеводородов составляет зародыш будущего кристалла. Существенное влияние на формирование кристаллов имеет вязкость дисперсной среды (масла): чем выше вязкость среды, тем меньше радиус сферы, из которой выделяющиеся молекулы дисперсной фазы (твердых углеводородов) могут достичь зародыша кристалла, т.е. тем вероятнее возникновение новых центров кристаллизации и увеличения числа кристаллов при их малых размерах.

Согласно наиболее распространенной гипотезе, кристаллизация твердых углеводородов из масла, приводящая к его застуденеванию, рассматривается, как образование в системе парафин – масло пространственной сетки (каркаса), которая, иммобилизуя жидкую фазу, препятствует ее движению.

Сцепление частиц дисперсной фазы происходит по ребрам монокристаллов, где наблюдается разрыв пленок дисперсной среды; образовавшийся гель обладает определенной механической прочностью. Другая гипотеза связывает застуденевание с возникновением сольватных оболочек жидкой фазы вокруг кристаллов парафина. Дисперсионная среда, иммобилизованная вокруг дисперсных частиц, значительно увеличивает их объем, что повышает внутреннее трение всей системы и понижает текучесть. При понижении температуры масел образуются крупные агрегаты молекул, вызывающих застуденевание системы независимо от того, выделяется твердая фаза или нет. Добавление депрессоров значительно снижает как статическое, так и динамическое напряжение сдвига. Депрессоры задерживают появление аномальной вязкости, сдвигая начало образование структуры в область более низких температур.

Задолго до появления синтетических депрессоров было отмечено, что некоторые из природных ПАВ типа смол, находящихся в нефтях препятствуют их застыванию. Исследования показали, что асфальто-смолистые вещества в зависимости от их химического состава обладают двойным действием на процесс кристаллизации парафинов. Нерастворимые в фенолах смолы, в молекулах которых имеются достаточно длинные боковые алифатические цепи оказывают объемное действие, выражающееся в изменении формы кристаллов в результате внедрения молекул смол в кристаллическую структуру парафинов, а растворимые в феноле смолы проявляют поверхностное действие – они адсорбируются на выделившихся кристаллах и способствуют агломерации кристаллов в неизменном виде.

Механизм действия синтетических депрессоров до настоящего времени подвергается исследованию и обсуждению. Согласно наиболее общему представлению, парафлу адсорбируется на кристаллах парафинов, препятствуя их росту и вытесняет их с поверхности масляный слой.

При изучении алкилароматических углеводородов с разной длиной и различным числом боковых цепей и колец (моно- и диалкилпроизводных бензола, нафталина, антрацена и тетралина) оказалось, что увеличение длины и числа боковых цепей улучшает депрессорные свойства алкилароматических углеводородов. Наиболее эффективными депрессорами

оказались дициклоароматические углеводороды с длинными боковыми цепями.

Эффективность депрессорных присадок тесно связана с углеводородным составом масел, содержанием в них смол и степенью их очистки. Для каждого масла существует некоторая оптимальная концентрация твердых углеводородов, ниже и выше которой действие присадки на температуру застывания масла не проявляется. Ароматические углеводороды, особенно асфальто-смолистые вещества, являются антагонистами депрессоров.

Наилучшей восприимчивостью к депрессорам обладают парафин-нафтеновые углеводороды масляных листиллятов. Причем, более высокое содержание насыщенных углеводородов нормального строения усиливает влияние присадки.

Таким образом, возможности дальнейшего улучшения низкотемпературных свойств масел с помощью депрессоров зависит как от синтеза новых высокоэффективных присадок, так и от изучения механизма их действия и правильного подбора условий их применения.

Ароматические спирты

Ароматические спирты – гидроксильные производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксил связан с углеродом боковой цепи.

Основным представителем таких спиртов является бензиловый спирт $C_6H_5 - CH_2OH$.

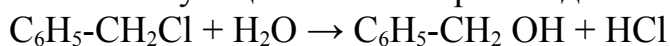
Бензиловый спирт относится к α - спиртам (гидроксильная группа находится в α - положении по отношению к бензольному ядру). Примером β - спиртов может служить β -фенилэтиловый спирт $C_6H_5 - CH_2CH_2OH$.

Номенклатура

По систематической номенклатуре названия ароматических спиртов образуют добавлением названия замещающего радикала к систематическому названию спиртов алифатического ряда: фенилметанол, 2-фенилэтанол и т.д.

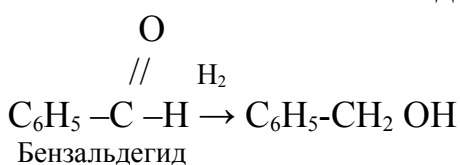
Получение

В промышленности бензиловый спирт получают гидролизом соответствующего галогенпроизводного:

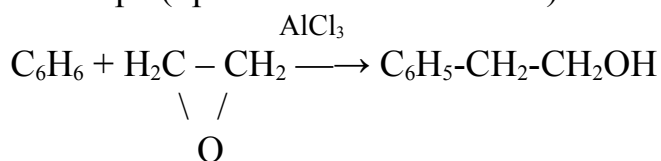


Хлористый бензил бензиловый спирт

или восстановлением бензальдегида:

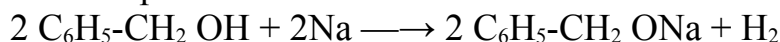


β -Фенилэтиловый спирт получают из бензола и оксида этилена в присутствии катализатора (промышленный способ):

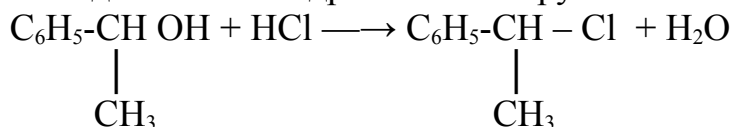


Химические свойства

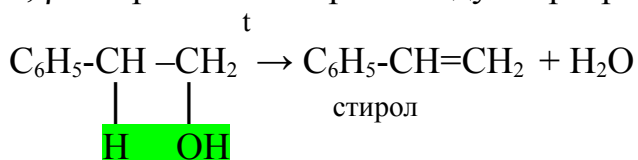
По химическим свойствам ароматические спирты очень похожи на алифатические. Так, при действии на них металлического натрия образуются алкоголяты натрия:



Из особых свойств этих спиртов следует отметить, что у α -спиртов легко происходит замена гидроксильной группы на галоген:

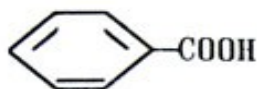


α , β -спирты легко теряют воду и превращаются в фенилэтилен (стирол):

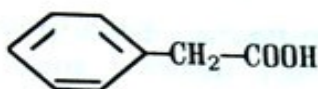


Ароматические карбоновые кислоты.

Ароматические кислоты – органические вещества, молекулы которых содержат карбоксильную группу, связанную непосредственно с бензольным ядром или с атомом углерода в боковой цепи.



бензойная к-та



фенилуксусная к-та

В зависимости от числа карбонильных групп ароматические кислоты делят на одно-, двух-, и многоосновные.

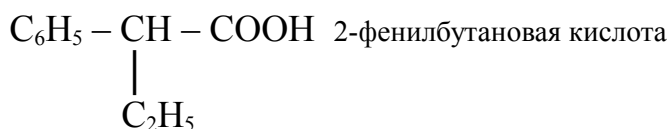
Номенклатура и изомерия

Тривиальные названия кислот с карбоксильной группой, соединенной непосредственно с бензольным ядром, образуют от названий соответствующих ароматических углеводородов, например толуидиновая кислота

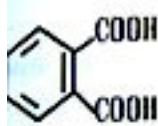


По систематической номенклатуре ее называют п-метилбензокарбоновой кислотой.

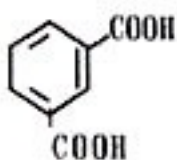
Если карбоксильная группа находится в боковой цепи, то названия таких кислот по систематической номенклатуре производят от названий соответствующих кислот алифатического ряда:



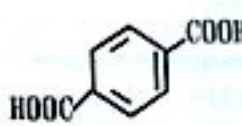
Двухосновные ароматические кислоты, имеющие общее название *фталиевые* кислоты, известны в виде трех изомеров:



фталиевая к-та
(о-фталиевая к-та)



изофталиевая к-та
(м-фталиевая к-та)

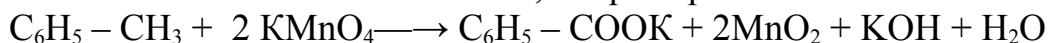


терефталиевая к-та
(п-фталиевая к-та)

Получение

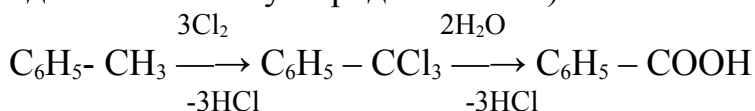
Одноосновные ароматические кислоты, например *бензойную* можно получить:

1. Всеми способами известными для кислот алифатического ряда (окисление альдегидов, омыление нитрилов и т.д.):
2. Окисление гомологов бензола, например:

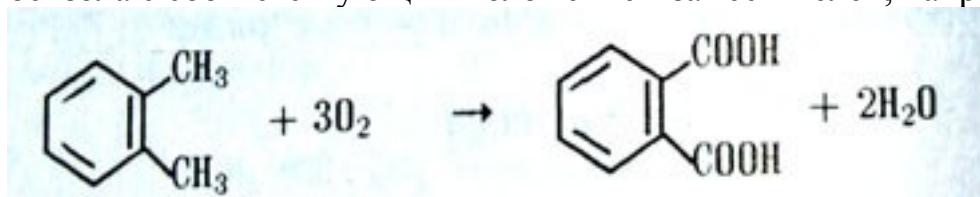


В промышленности бензойную кислоту получают окислением толуола кислородом воздуха при 140°C и небольшом давлении.

3. Гидролизом ароматических тригалогенпроизводных (галогенами при одном и том же углеродном атоме):



Двухосновные ароматические кислоты получают окислением гомологов бензола с соответствующим положением заместителей, например:



о-ксилол

о-фталиевая к-та

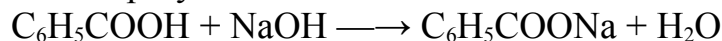
Химические свойства

Химические свойства ароматических кислот определяются карбоксильной группой, а также связанным с ней бензольным ядром. Для ароматических кислот характерны все основные химические превращения, которые были рассмотрены для кислот алифатического ряда.

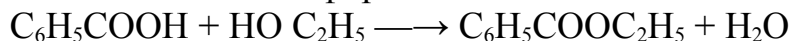
1. Кислотные свойства ароматических одноосновных кислот сильнее, чем у их алифатических аналогов, однако сила бензойной кислоты может существенно изменяться в зависимости от характера заместителя и его расположения относительно карбоксильной группы. Так сила кислот возрастает при переходе в ряду орто -изомер, мета -изомер, пара-

изомер, а также при замещении галогенов на метильные радикалы и амины.

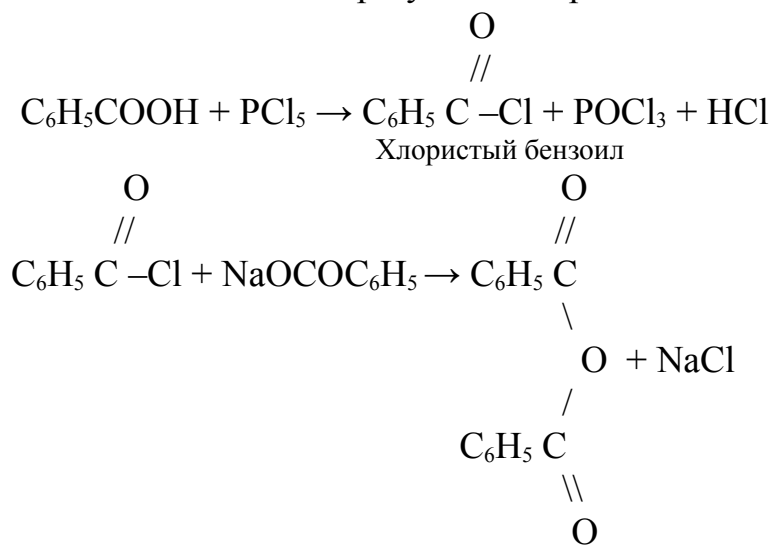
2. Солеобразование. Взаимодействуя со щелочами, ароматические кислоты образуют соли:



3. Образование сложных эфиров:



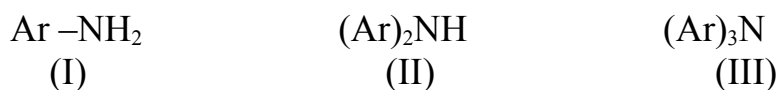
Образование галогенангидридов и ангидридов кислот. При действии на кислоты PCl_5 или SOCl_2 получаются хлорангидриды, которые с солями ароматических кислот образуют ангидриды:



Ароматические амины.

Ароматические амины – производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены ароматическими радикалами.

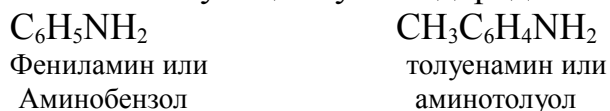
Ароматические амины, как и амины алифатического ряда, могут быть первичными (I) вторичными (II) или третичными (III).



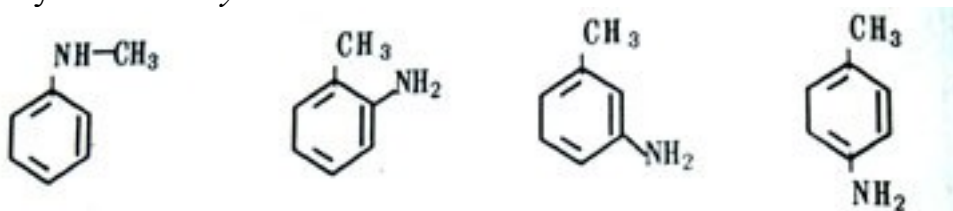
Соединения, содержащие в молекуле две аминогруппы, называют *диаминами*.

Номенклатура и изомерия.

Для названия ароматических аминов обычно используют тривиальную номенклатуру, например $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ анилин (от порт. *anil* - «индиго»), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ – N –метиланилин, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ – толуидин. По систематической номенклатуре названия аминов образуют из названий радикалов с добавлением окончания –*АМИН* или приставки *АМИНО-* и названия соответствующего углеводорода:



N-метиланилину соответствуют три изомерных соединения, производных толуолов – *толуидины*:



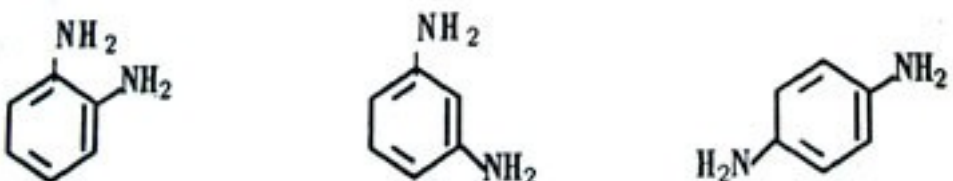
N-метиланилин

о-толуидин

м-толуидин

п-толуидин

Соединения с двумя аминогруппами – *фенилендиамин* известны в трех изомерных формах:



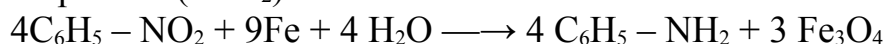
о-фенилендиамин

м-фенилендиамин

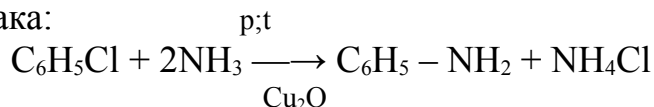
п-фенилендиамин

Получение

Анилин получают восстановлением нитробензола (реакция Зинина) с использованием в качестве катализатора чугунных стружек в присутствии электролита (FeCl_2)

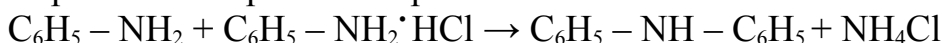


Анилин можно также получить из ароматических галогенпроизводных и аммиака:

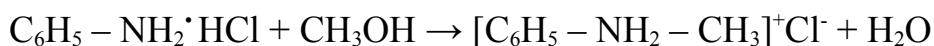


Вторичные ароматические амины и жирно-ароматические амины, строение которых можно выразить общей формулой Ar_2NH и Ar-NH-Alk , получают:

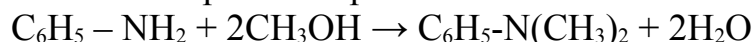
а) нагреванием первичных ароматических аминов с их солями:



б) алкилированием первичных ароматических аминов с помощью спиртов или галогенпроизводных:



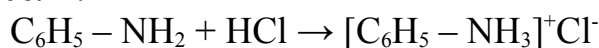
Третичные ароматические и жирно-ароматические амины (Ar_3N ; $\text{Ar}_2\text{N-Alk}$; ArNAlk_2) часто получают алкилированием или арилированием первичных или вторичных ароматических аминов:



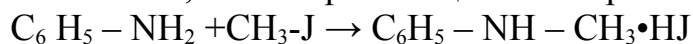
Химические свойства

Свойства ароматических аминов определяются аминогруппой, связанной с ароматическим ядром. Если аминогруппа находится в боковой цепи, то такие амины проявляют обычные свойства алифатических аминов.

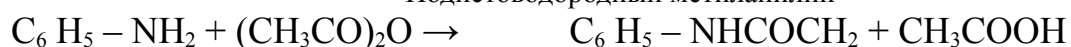
1. Анилин обладает основными свойствами, т.е. образует с кислотами соли:



2. Ароматические амины, как и амины алифатического ряда, вступают в реакции алкилирования и ацилирования. В первом случае образуются алкильные, а во втором – ацильные производные:



Иодистоводородный метиланилин



Ацетанилид

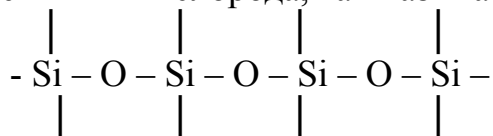
Ацильные производные анилина называются *анилидами*.

3. Ароматические амины в отличие от аминов алифатического ряда легко окисляются. Например, хромовая смесь превращает анилин в «черный анилин» - краситель черного цвета.
4. При действии на анилин серной кислотой образуется сернокислая соль анилина, превращающуюся при температуре 175-180°C в сульфаниловую кислоту.

Кремнийорганические соединения.

Одним из важных классов органических соединений, нашедших в последние десятилетия широкое использование в качестве специальных смазочных масел и жидкостей в авиатехнике стали полимерные кремнийорганические соединения.

В отличие от природных нефтяных масел, состоящих из углеводородов – соединений, у которых молекулярная цепь образована из атомов углерода, полисилоксаны имеют в своей основе цепочку из чередующихся атомов кремния и кислорода, так называемую силоксановую группировку:



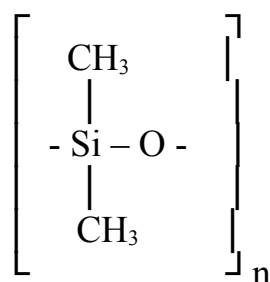
К атомам кремния в виде боковых цепей присоединены углеводородные и другие органические радикалы различного строения. В зависимости от длины молекулярных цепей, строения и состава боковых цепей полисилоксаны имеют различные физические и химические свойства.

Отличительными свойствами многих кремнийорганических продуктов являются их устойчивость к высоким температурам и окислению, сопротивляемость к действию влаги и хорошие вязкостно-температурные свойства. Кремнийорганические соединения занимают первое место среди других синтетических жидкостей по вязкостно-температурным характеристикам.

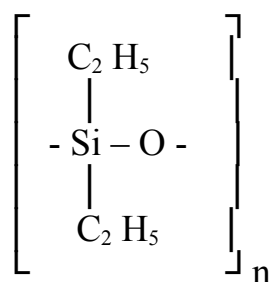
Хорошая термостойкость кремнийорганических соединений позволяет использовать их в качестве теплоносителей в условиях длительной эксплуатации при 350°C.

Кремнийорганические соединения могут быть основой для получения синтетических смазочных масел, работоспособных при высоких температурах, характерных для мощных реактивных двигателей.

Практическое значение в качестве смазочных масел и жидкостей получили полимеры с метильными и этильными радикалами. Первые отвечают общей формуле :



и называются метилсилоксанами или метилсиликонами, вторые отвечают общей формуле:



и называются этилсилоксанами и этилсиликонами. Известны также фенилполисилоксановые соединения, содержащие в боковой цепи фенильные радикалы, смешанные алкиларилполисилоксаны, например, метилфенил-, этилфенилполисилоксаны, и другие кремнийорганические полимерные продукты.

Полисилоксаны представляют собой бесцветные прозрачные маслянистые жидкости различной вязкости. Они хорошо растворяются в углеводородах и не растворяются в воде, спиртах и других полярных растворителях.

Свойства полисилоксанов в значительной степени определяются свойствами силоксановой группировки. Связь кремния с кислородом отличается большей термической стабильностью, чем органических полимеров, что определяется большей энергией образования связи Si – O, которая составляет 89 ккал/моль, а энергия связи C – C 58,6 ккал/моль. Энергия связи Si – C (57 ккал/моль) близка к энергии связи C – C.

Термическая деструкция полисилоксанов связана главным образом с отщеплением боковых органических радикалов, причем основная полимерная цепь полисилоксанов при этом не разрушается. Было показано, что окисление органического радикала влечет за собой образование кислородных мостиков между молекулами полимеров, которые затрудняют доступ кислорода к другим органическим радикалам, и дальнейшее окисление полимера затрудняется. Полисилоксаны отличаются большой химической инертностью, что также объясняется устойчивостью связи Si – O. На них не действуют многие агрессивные реагенты (азотная кислота, серная кислота и др.). Полисилоксановые масла практически не корродируют сталь, чугун, медь, латунь, алюминий, свинец, бронзу магний, олово и другие металлы при нагревании до 150°С.

Очень низкая температура застывания полисилоксанов и малая зависимость вязкости от температуры объясняется малой полярностью этих соединений и, следовательно, малыми силами межмолекулярного взаимодействия, намного меньшими, чем даже у такого молекулярного полимера, как полиизобутилен.

Значительная механическая прочность связи Si – O, обуславливает высокую сопротивляемость к механическому разрушению полисилоксанов при работе под большими нагрузками и при высоких скоростях сдвига. Химическая инертность и слабая полярность полисилоксанов обуславливают их плохие противоизносные свойства при граничном трении. Полисилоксаны по противоизносным свойствам уступают минеральным маслам, что является основным недостатком полисилоксанов как смазочных масел.

Полисилоксаны обычно применяют там, где требуется высокая химическая и термическая стабильность, хорошие вязкостно-температурные свойства и не предъявляются высокие требования к смазывающей способности масла.

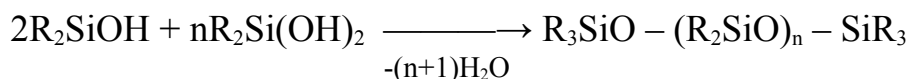
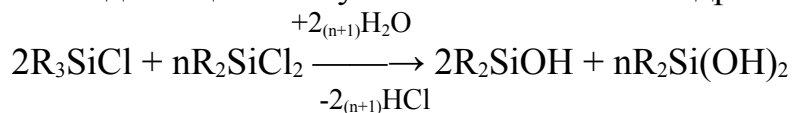
Полисилоксаны как в чистом виде, так и в смеси с минеральными основами применяются для передачи давления в различных гидросистемах и в качестве рабочей жидкости в гидравлических амортизаторах., а также при изготовлении консистентных смазок и приборных масел.

Еще одним важным направлением применения силоксановых жидкостей является использование их в качестве антипенных присадок к широкому ассортименту масел, т.к. при их работе иногда наблюдается вспенивание моторного масла в двигателе, что препятствует его нормальной работе. Например, пена может заполнить картер и выбиваться наружу через уплотнения. Это приводит к понижению уровня масла, в результате чего смазываемый механизм может выйти из строя, а иногда сопряжено с пожарной опасностью. Пенообразование при циркуляционной системе смазки нарушает возможность прокачивания масла по маслопроводу и подаче его к смазываемым поверхностям равномерной струей. Насыщенное воздухом масло быстрее окисляется и неспособно обеспечить смазку при граничном трении. В гидравлических системах вспенивание масла также нарушает режим их работы.

Пенообразование возникает вследствие энергичного перемешивания масла с растворенным и диспергированным в нем воздухом, на образование пены существенное влияние оказывают также температура и содержание влаги, вязкость и плотность масла. Чем тяжелее масло, тем больше его склонность к пенообразованию. Это объясняется тем, что тяжелые масла обладают свойством удерживать пузырьки газа и таким образом сохранять устойчивость пены. Стабильность пены зависит от прочности пленок, образуемых вязкими маслами вокруг пузырьков газа; поэтому масла, содержащие некоторые ПАВ (к которым относятся также моющие и антиокислительные присадки), более склонны к пенообразованию, чем чистые масла.

В качестве противопенных присадок широко используются полиметилсилоксан (ПМС-200А), полидиметилсилоксан, полиэтилсилоксан и др.

Полисилоксаны получают многими способами, важнейшим из которых является частичный гидролиз органохлорсиланов с последующей поликонденсацией получаемых нестойких гидроксильных производных:



Состав и свойства образующихся продуктов в значительной степени зависят от условий реакции, кислотности среды, присутствия растворителя, его полярности и т.д.

Силоксановые жидкости эффективны как пеногасители в значительно более низких концентрациях, чем обычные органические пеногасители и обычно их добавляют в масла в концентрациях от 0,0001 до 0,001%. Эффективность применения таких пеногасителей в сильнощелочной среде значительно снижается. Их существенным преимуществом является полная безвредность для организма человека.

Кроме устранения пенообразования, противопенные присадки способны влиять на физико-химические и эксплуатационные свойства масел. Они снижают давление насыщенных паров, тем самым уменьшая испаряемость масел при высоких температурах и улучшают их термоокислительную стабильность, вязкостные и смазывающие свойства. При окислении масел, содержащих полисилоксаны, образуется меньше смолистых и кислотных продуктов, увеличивается индукционный период окисления, уменьшается лакообразование, и тем самым продлевается ресурс работы масел и двигателя.

В последние годы полисилоксаны получили применение не только, как добавки, но и как термостойкие смазочные материалы, имеющие торговую марку жидкостей серии 132-20; 132-21 и др., предназначенные для смазывания подшипников, различных приборов и узлов трения машин, работающих в интервале температур от -(65-70) до +70 °С. Они представляют собой смесь полиэтилсилоксановой жидкости и минеральных смазочных масел в различных соотношениях.

Как известно, термическая деструкция полисилоксанов начинается при температурах 250 – 300° и интенсивно протекает при 350°. При этом в основном происходит разрыв связей Si – O с образованием низкомолекулярных циклических продуктов, вызывающих снижение вязкости и увеличение летучести полисилоксанов.

Литература

1. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. (Под редакцией А.А. Петрова. Учебник для ВУЗов. – М.: Высшая школа, 1985,- 623 с
2. Артеменко А.И. Органическая химия Учебник для студентов средних спец. Учебных заведений, 2-е изд., испр.-М.:Высшая школа.,2000,-536с
3. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для ВУЗов.,-М. Химия 2004 ,-704 с.
4. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза, изд. 2е, переработанное –М.:Химия, 1985,607 с.
5. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам изд. 2е Баку,:Химия, 1985, 313 с.
6. Аксенов А.Ф. Люлько В.И. - Вопросы авиационной химмотологии, 1978, вып.2