

## Решение задач XX Всероссийской студенческой олимпиады по химии нефти 2021

### Задача №1

Как и с помощью каких адсорбентов и методик анализа методами жидкостно-адсорбционной хроматографии и газо-адсорбционной хроматографии можно разделить смесь следующих углеводородов и выделить каждый углеводород в чистом виде:

1. *n*-гептан ( $t_{\text{кип.}} = 98^{\circ}\text{C}$ ),
2. этилциклопентан ( $t_{\text{кип.}} = 103,5^{\circ}\text{C}$ ),
3. гептен-1 ( $t_{\text{кип.}} = 93,5^{\circ}\text{C}$ )
4. толуол ( $t_{\text{кип.}} = 110^{\circ}\text{C}$ )

### Решение задачи №1

Вначале методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) в проявительно-вытеснительном варианте с применением в качестве адсорбента силикагеля разделяем эту смесь углеводородов на две части: 1) толуол и 2) смесь этилциклопентана, гептена-1 и *n*-гептана.

Неразделенную смесь подвергаем ЖАХ с применением адсорбента  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$  в проявительном варианте, используя в качестве элюэнта изопентан, который элюирует из колонки этилциклопентан и *n*-октан, а гептен-1 остается в колонке, так как он прочно удерживается адсорбентом  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$ . Его выделяют, используя в качестве элюэнта этанол.

Смесь этилциклопентана и *n*-гептана разделяем методом газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) в проявительном варианте, пропуская пары этих углеводородов в токе азота (элюэнт) через слой цеолита 5А (СаА). *n*-Октан удерживается в порах цеолита (диаметр пор  $\sim 5\text{\AA}$ ), а более крупные молекулы этилциклопентана не задерживаются адсорбентом и могут быть выделены. *n*-гептан из пор цеолита можно вытеснить обработкой водяным паром.

## Задача №2

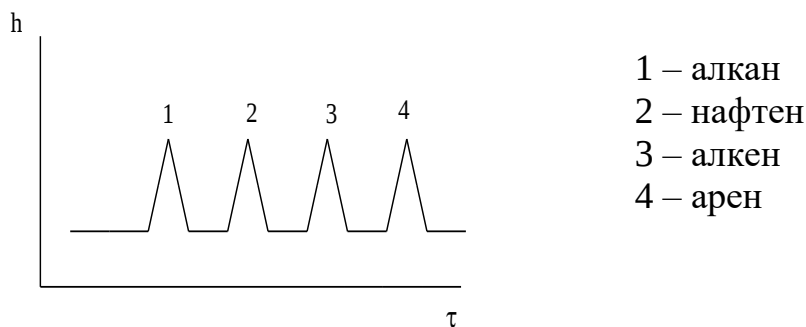
Каков порядок выхода компонентов выше указанной смеси при газо-жидкостной хроматографии в изотермическом режиме при 60 °С с применением капиллярной колонки и следующих неподвижных жидких фаз:

- а) трикрезилфосфат;
- б) 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан.

Начертите предполагаемые хроматограммы для этих фаз и обозначьте пики углеводородов.

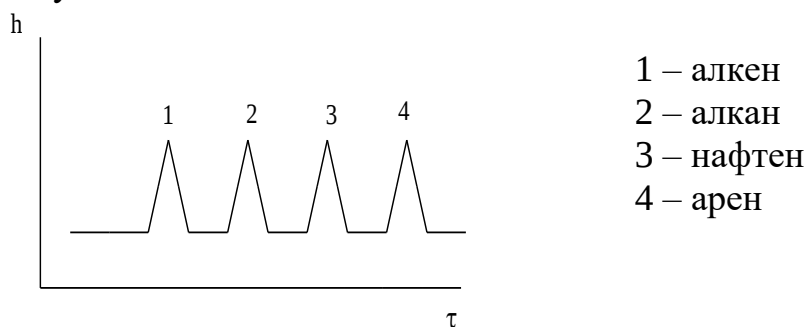
### Решение задачи №2

1) Трикрезилфосфат - полярная фаза; сорбционная способность углеводородов на этой фазе уменьшается в ряду: арен > алкен > нафтен > алкан. Следовательно, предполагаемая хроматограмма смеси углеводородов будет иметь следующий вид:



2) 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан (неполярная фаза). Разделение углеводородов на этой фазе происходит в зависимости от температуры кипения углеводородов. Время удерживания на этой фазе будет уменьшаться в ряду: арен > нафтен > алкан > алкен.

Следовательно, предполагаемая хроматограмма смеси углеводородов будет иметь следующий вид:



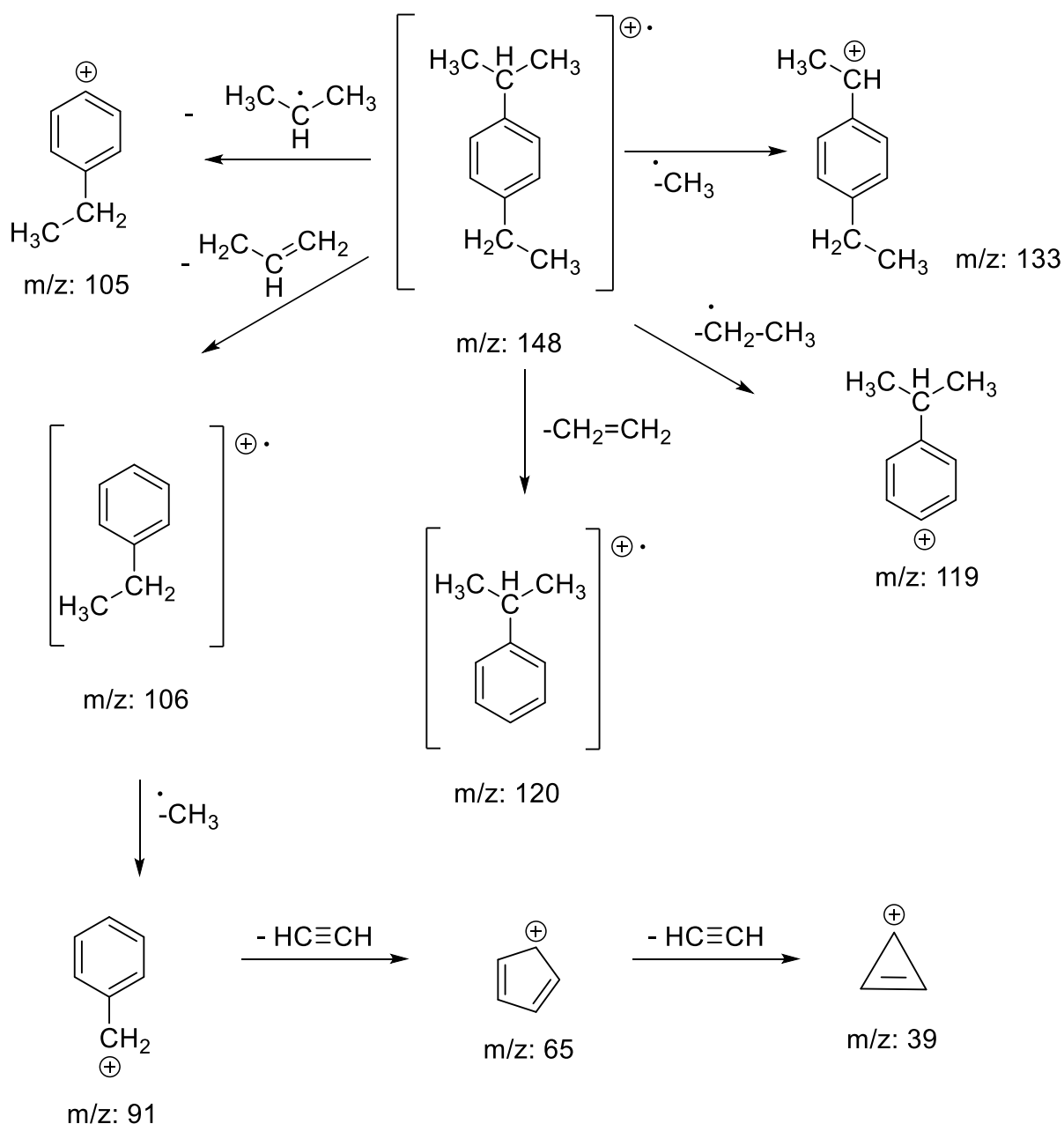
### Задача №3

Углеводород поглощает УФ-излучение в интервале 200-400 нм. ИК-спектр углеводорода, основные полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : 2800-2860; 1450-1470; 1140-1200; 1600. Масс-спектр,  $m/z$ : 148 (молекулярный ион): 133, 120, 119, 106, 105, 91, 65, 39 (осколочные ионы). ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр,  $\delta, \text{м.д.}$ : 1.26-1,30 (дублет, 6 протонов) 1,29-1,32 (триплет, 3 протона), 2.62-2,67 (квадруплет, 2 протона), 2.85-2.91 (мультиплет, 1 протон), 7.07-7.18 (дублет, 2 протона), 7,20-7,31 (дублет, 2 протона). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  состоит из восьми сигналов. Какова структурная формула углеводорода? Напишите схему масс-спектрального распада углеводорода.

**Решение задачи №3** Искомый углеводород: *n*-этилкумол

В первой части наряду со структурной формулой необходимо было дать обоснование выбранной структуры по результатам УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии.

Масс-спектральный распад:



### Задача № 4

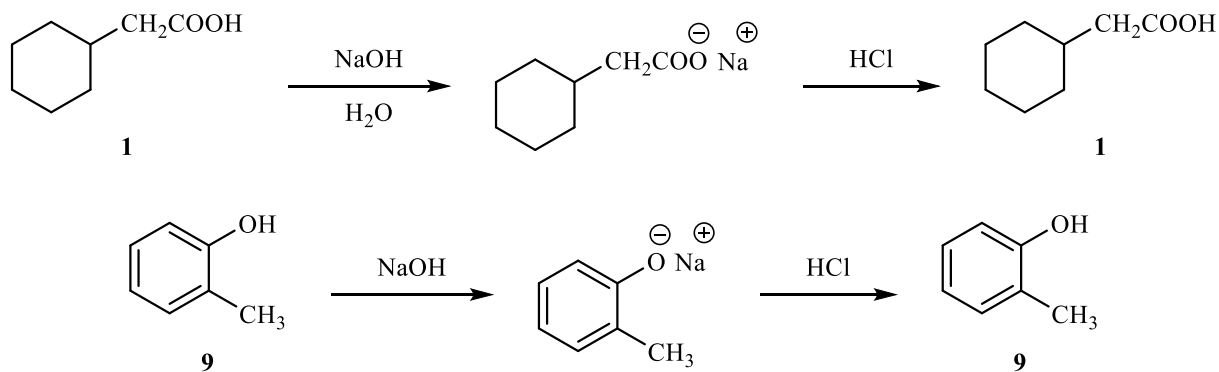
С помощью каких селективных химических реагентов можно разделить компоненты следующей смеси соединений:

| Название вещества                     | Формула                                  | Название вещества                     | Формула |
|---------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|---------|
| <b>1.</b> Циклогексилуксусная кислота |                                          | <b>6.</b> Циклопентадиен              |         |
| <b>2.</b> н-Октан                     | $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$              | <b>7.</b> Этилциклогексан             |         |
| <b>3.</b> Октен-1                     | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{—CH=CH}_2$ | <b>8.</b> 1-Метил-1-пропилциклопентан |         |
| <b>4.</b> н-Пропилбензол              |                                          | <b>9.</b> о-Крезол                    |         |
| <b>5.</b> 2-Этилнафталин              |                                          | <b>10.</b> 3-Метилпиридин             |         |

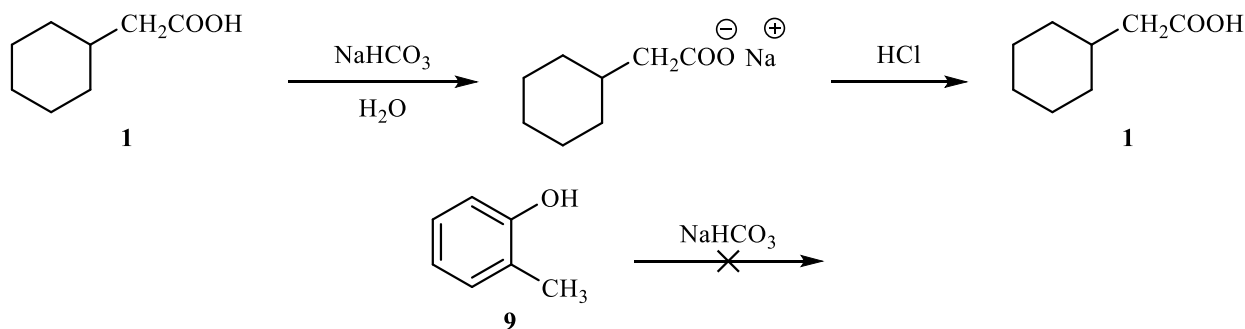
Соединения, отмеченные знаком \* необходимо выделить в чистом виде. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

#### Решение задачи № 4

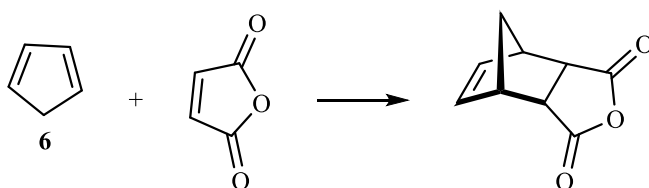
1. К общей смеси добавляем раствор натриевой щелочи, смесь встряхиваем, после чего водный слой содержит соли циклогексилуксусной кислоты **1** и о-крезола **9**. Водный слой отделяем и подкисляем соляной кислотой.



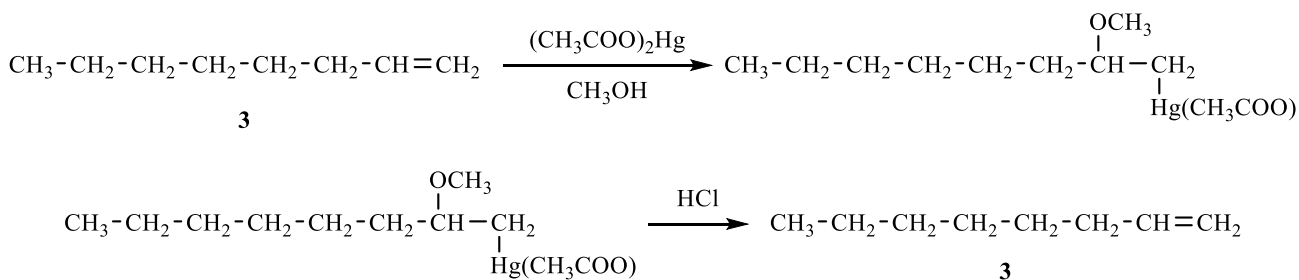
2. Затем добавляем раствор соды, после чего экстрагируем эфиром. После отгонки эфира выделяем о-крезол **9**, после подкисления водного слоя — циклогексилуксусную кислоту **1**.



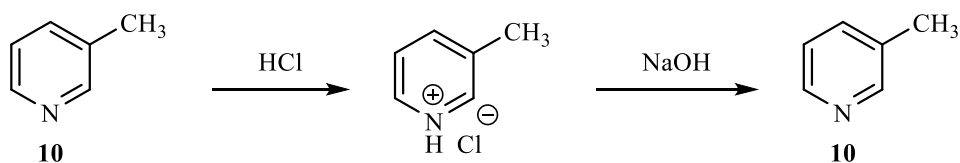
3. К оставшейся смеси добавляем малеиновый ангидрид, смесь встряхиваем. Выпавший осадок представляет собой аддукт малеинового ангидрида и циклопентадиена **6**.



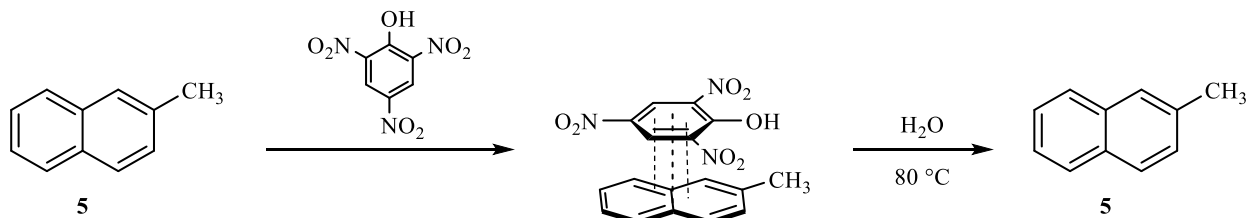
4. К остальной части прибавляем раствор ацетата ртути в метаноле. Таким образом отделяем выпавший продукт оксимеркурирования октена-1 **3**, который превращается обратно в алкен при подкислении  $\text{HCl}$ .



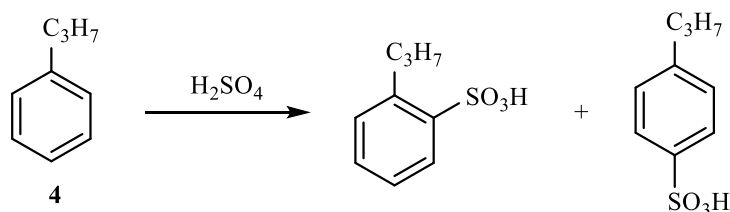
5. К остальной части смеси добавляем  $\text{HCl}$ , встряхиваем, отделяем солянокислый 3-метилпиридин **10**. Обработка полученной соли водным раствором гидроксида натрия приведёт к чистому 3-метилпирдину, или  $\beta$ -пиколину, **10**.



6. Оставшуюся смесь обрабатываем пикриновой кислотой, выделяем пикрат 2-метилнафталина **5**, который при разрушении горячей водой позволяет получить чистый 2-метилнафталин **5**.

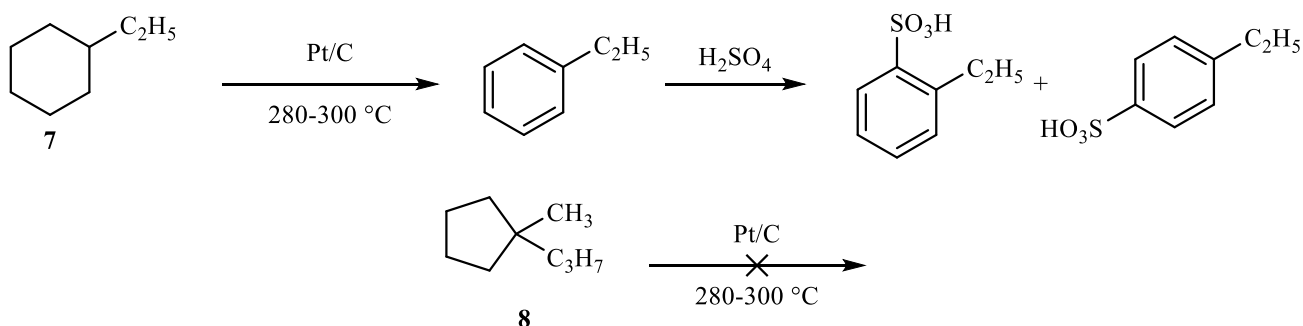


7. К оставшейся смеси четырёх веществ добавляем концентрированную серную кислоту, которая реагирует с *n*-пропилбензолом **4**, после чего отделяем кислотный слой.

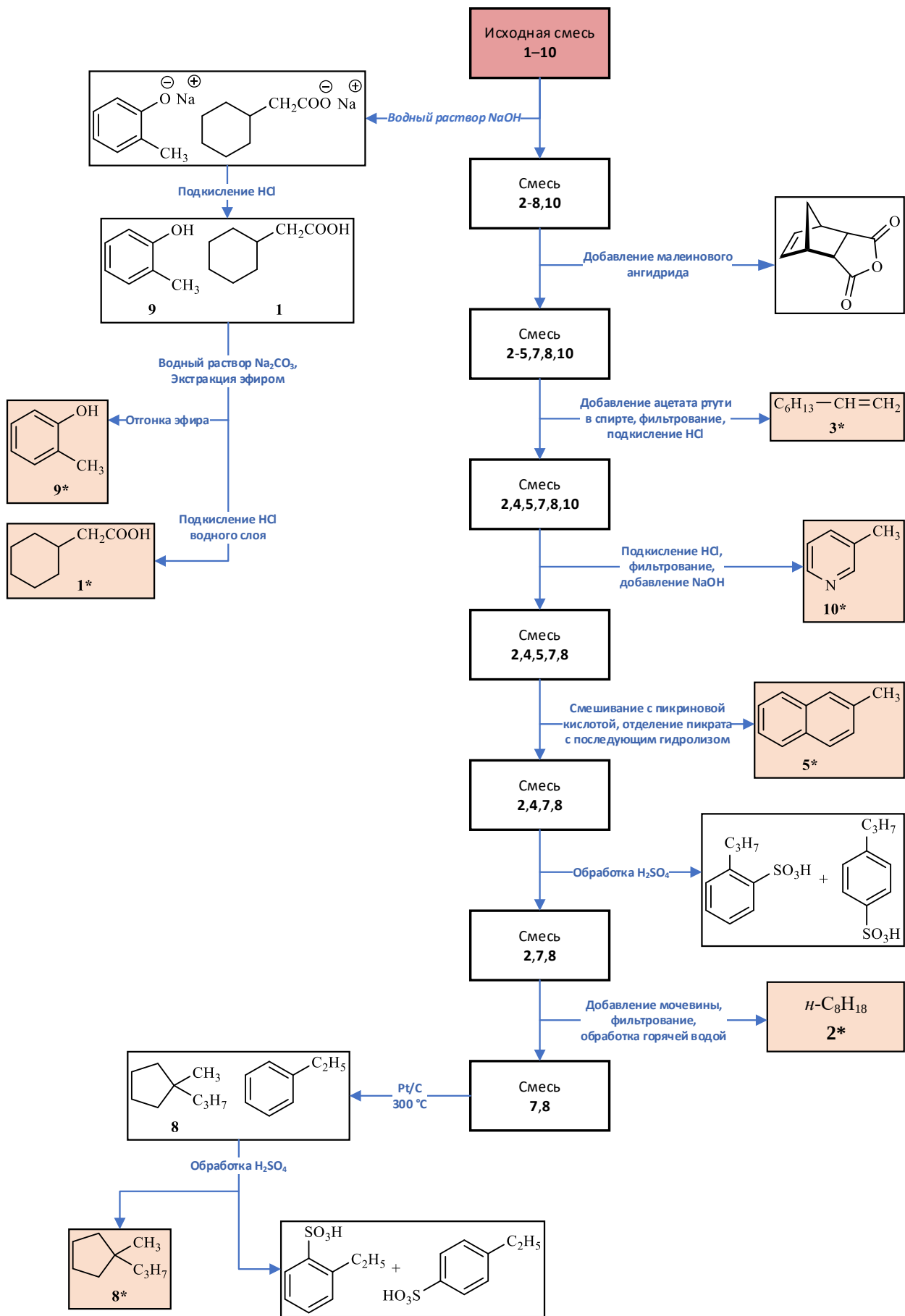


8. Добавляя к оставшейся смеси мочевины, получаем и отделяем осадок соединения включения мочевины и *n*-октана **2**, разложение которого горячей водой приводит к чистому *n*-октану **2**.

9. Оставшуюся смесь двух нафтенос подвергается дегидрированию по Зелинскому, в ходе которого этилциклогексан **7** превращается в этилбензол, отделяемый сульфированием в концентрированной серной кислоте. В остатке находится 1-метил-1-пропилциклопентан **8**, который промываем до нейтральной реакции и сушим.



## БЛОК-СХЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ

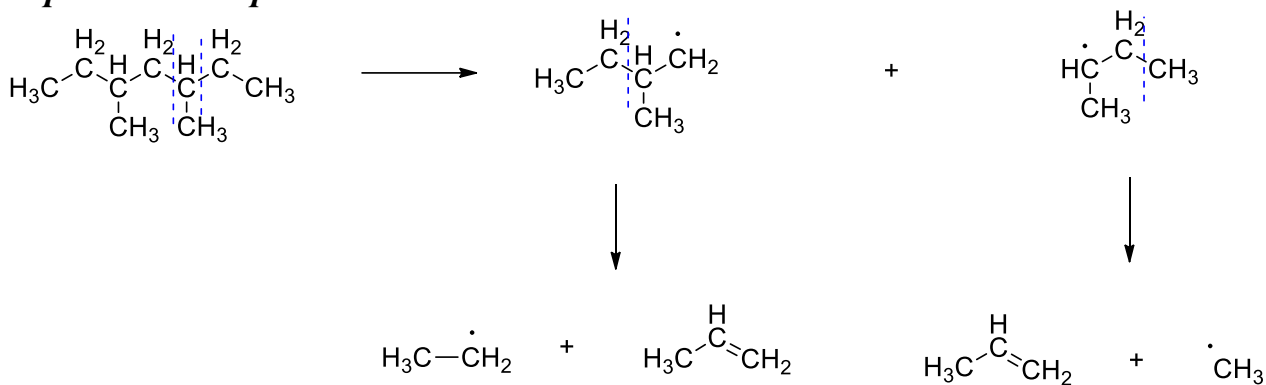


### Задача №5

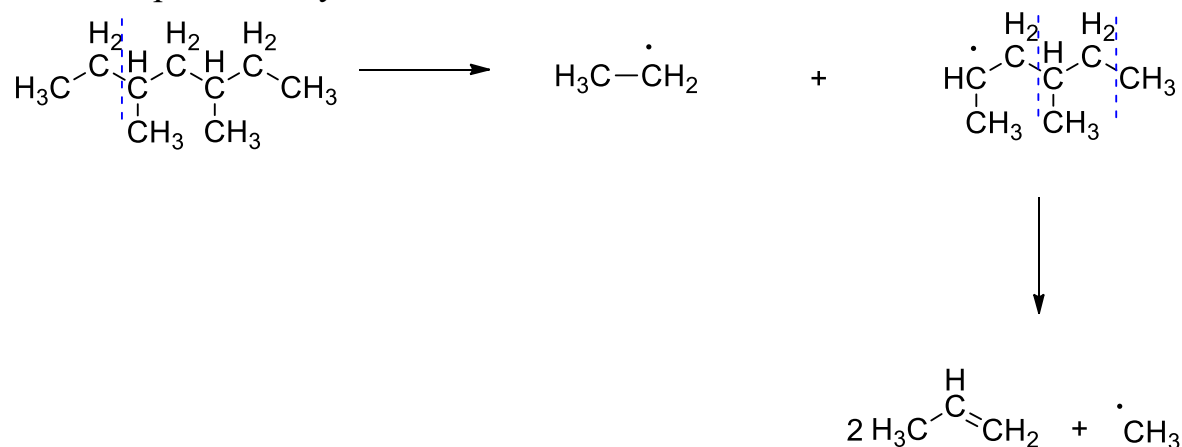
Каков механизм и химизм термического и каталитического крекинга 3,5-диметилгептана. Сравните состав продуктов термического и каталитического крекинга этого углеводорода.

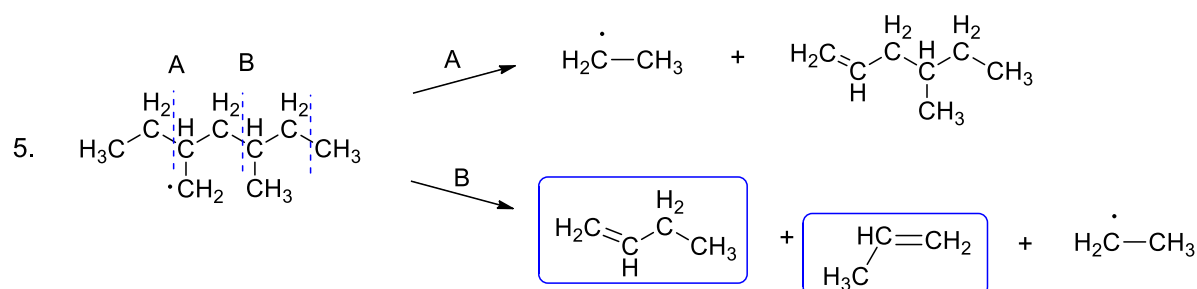
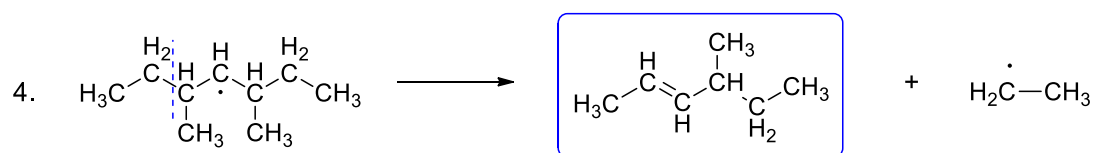
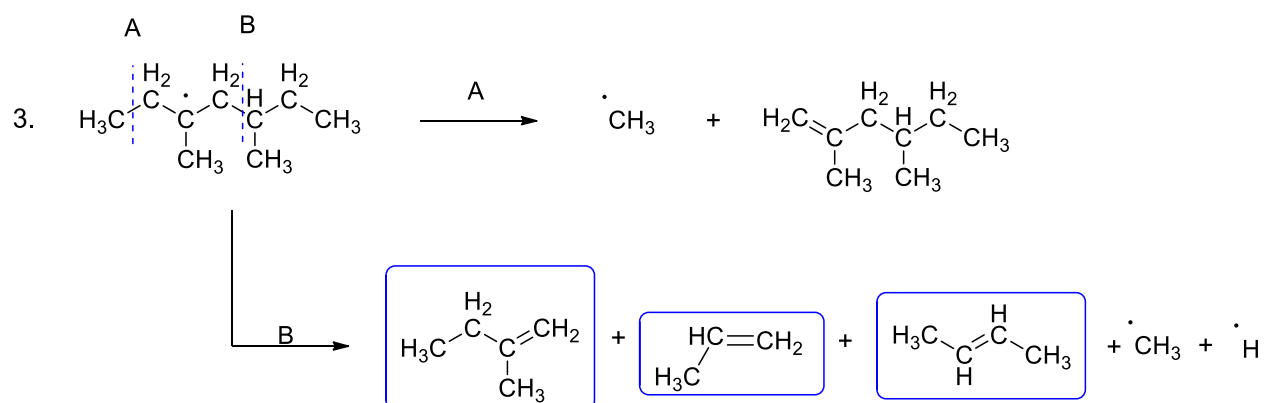
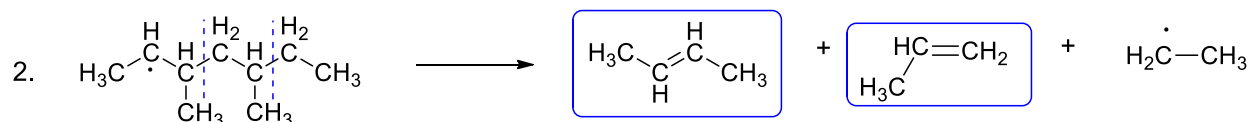
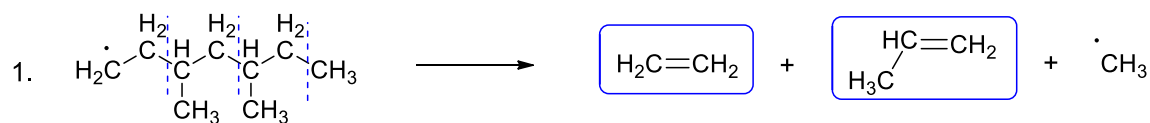
### Решение задачи №5

#### Термический крекинг



Менее вероятный путь:





## Каталитический крекинг

