**КРАЕВОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ**

**ПРОФЕССОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ**

**«АЧИНСКИЙ ТЕХНИУМ НЕФТИ И ГАЗА»**

**МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА ЗАНЯТИЯ**

***Дисциплина:*** *Органическая химия*

***Тема:***Органические соединения серы

***Специальность:*** 18.02.01 Аналитический контроль качества химических соединений

Составитель: преподаватель высшей категории

Терешкова Светлана Михайловна

г. Ачинск

2018 год

***Тип урока:*** урок изучения новых знаний

***Применяемая технология:*** модульная

***Цели занятия:***

***Дидактические:*** изучить основные органические соединения серы, их роли в будущей профессии обучающихся.

***Развивающие:*** способствовать развитию логического мышления: умения сравнивать, обобщать, находить аналогии, сопоставлять в ходе изучения свойств органических соединений серы.

***Общеучебные умения***: самостоятельного поиска необходимой информации, работать с учебной литературой, готовить презентации материала, развивать монологическую, доказательную речь и умение вести учебный диалог.

***Воспитательные:*** способствовать воспитанию культуры умственного труда; способствовать профессиональному становлению обучающихся, формируя понимание практической значимости изучаемого материала для будущей профессии.

***Методическое обеспечение урока:***

***Учебно – наглядные средства обучения:***

***вербальные:*** модульная программа: Органические соединения серы. (*Приложение 1*);

опорный конспект: Органические соединения серы. (*Приложение 2*);

***знаковые:*** презентация: органические соединения серы;

***технические:***компьютер, мультимедийный проектор.

***ХОД ЗАНЯТИЯ***

**1. Ориентировочно – мотивационный этап:**

1.1. Целеполагание

1.2. Организация групповой работы.

1. **Операционно – исполнительский этап.**

2.1. Актуализация опорных знаний

2.2.Формирование новых знаний умений и навыков:

(групповая дифференцированная работа)

2.2.1 Классификация серосодержащих органических соединений

2.2.2. Тиоспирты (тиолы, меркаптаны), тиоэфиры (сульфиды, дисульфиды).

2.2.3. Сульфокислоты и сульфохлориды.

2.2.4. Циклические соединения серы: тиофен, тиофан

2.2.5. Органические соединения серы в нефти.

**3. Рефлексивно – оценочный этап**

3.1. Анализ достижения целей урока;

3.2. Обсуждение результатов взаимооценки;

3.3. Инструктаж домашнего задания

*Приложение 1*

Модуль

**ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ**

***Интегрирующая цель***: изучить основные виды, классификацию, состав, структуру и

химические свойства серосодержащих органических соединений, их роль в составе нефти.

Изучив содержание модуля вы должны:

***знать****:*

* классификация органических соединений серы;
* основные свойства серосодержащих органических соединений;
* роль серосодержащих органических соединений в практике своей специальности;
* влияние серосодержащих органических соединений на свойства нефти.

***уметь:***

* различать виды серосодержащих органических соединений;
* сравнивать строение и свойства серосодержащих органических соединений с соответсвующими им кислородсодержащими органическими соединениями;
* составлять химические реакции для основных свойств серосодержащих органических соединений.

**УЭ – 1.Входной контроль**

*Цель:*актуализировать опорные знания по строению атомов кислорода и серы*.*

*Последовательность действий:*

*Задание 1.1.*

Используя [2, Гл.9,п.9.3.c.321-322], сравни свойства атомов кислорода и серы, обратив внимание на общую электроотрицательность (ОЭО) и возможные степени окисления серы.

*Задание 1.2.*

Приведите примеры соединений серы в разных степенях окисления.

**УЭ – 2. Классификация серосодержащих органических соединений**

*Цель:* изучить виды серосодержащих органических соединений, найти аналоги этих соединений среди кислородсодержащих органических соединений.

*Последовательность действий:*

* изучи [1, Гл13,п.13.1.с.236-237] и теоретическое пояснение УЭ-2;
* запиши в тетрадь определение серосодержащих органических соединений, запомни его;
* изучив таблицу 1, заполните колонку «Кислородные соединения», записав названия и общие формулы соединений аналогичных изучаемым;
* проверьте в парах выполнение этих заданий.

*Теоретическое пояснение*

Серосодержащие органические соединения - это класс органических соединений содержащих в молекуле связь С-S.

Приставка "тио", часто применяемая к соединениям серы, происходит от греческого названия серы - "тейон" (божественный, небесный), так как сера издавна была символом горючести; огонь же считался достоянием богов, пока Прометей, как гласит миф, не принес его людям.

*Меркаптаны* -лат. (мercurium captans) – забирающие ртуть.

Таблица1-Классификация органических соединений серы

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Названия | Соединения серы | Кислородные соединения |
| Тиоспирты  (тиолы, меркаптаны) | R - SH |  |
| Тиоэфиры (сульфиды, дисульфиды) | R-S-R’  R-S - S-R’ |  |
| Тиокетоны (сульфоксиды) | R- С -R’  ½  S |  |
| Сульфоновые кислоты | R-SO3H |  |
| Циклические соединения серы:тиофен, тиофан |  |  |

***УЭ – 3.* Тиоспирты (тиолы, меркаптаны), тиоэфиры (сульфиды, дисульфиды).**

*Цель:*изучить особенности свойств тиоспиртов и тиоэфиров, сравнив их с аналогичными кислородсодержащими соединениями.

*Последовательность действий:*

* изучи [1, Гл13,п.13.2.с.237-240] и теоретическое пояснение УЭ-3;
* подготовь сообщение об этих веществах по следующему плану:

1. определение тиолов и алкилсульфидов (запиши в тетрадь).
2. номенклатура
3. нахождение в природе
4. физические свойства
5. химические свойства.
6. применение.

* выполни задания 3.1, 3.2.

*Теоретическое пояснение*

*Нахождение тиоспиртов и тиоэфиров в природе.* Меркаптаны сосредоточены в основном в легкиз фракциях нефти. В настоящее время выделено более 50 различных меркаптанов с числом углеродных атомов от 1 до 8., причем тиольная группа (-SH) чаще находиться при вторичном или третичном атоме углерода, чем при первичном.

Тиоэфиры широко распространены в средних, дистиллятных фракциях нефти, диалкилсульфиды обнаружены в бензиновых и керосиновых фракциях нефти.

Тиолы встречаются в растительном и животном мире: С3Н7SH – в луке, С4Н9SH – в выделениях скунса, диаллилсульфид СН2=СН – СН2-S-S- СН2 – СН= СН2 –содержится в чесноке Из него готовят антибиотик – аллицин.Запах чеснока определяется сочетанием почти десяти соединений этого класса.

Дихлордиэтилсульфид (иприт-горчичный газ) является БОВ кожно-нарывного действия.

S- (CH2- CH2Cl)2

*Физические свойства меркаптанов.* В отличии от спиртов и воды, меркаптаны и сероводород не ассоциированы, т.к. сера не образует водородных связей. Поэтому меркаптаны кипят при более низкой температуре и значительно хуже растворимы в воде

Таблица 2 - Физические свойства меркаптанов

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Свойство | СН3SH | C2H5SH | C3H7SH |
| Молекулярная масса | 48 | 62 | 76 |
| Температура плавления, 0С | -123 | -148 | 113 |
| Температура кипения, 0С | 6 | 35 | 68 |
| Растворимость в воде, г/л | 23,3 | 6,76 | 1,96 |
| Плотность, г/см3 | 0,86 | 0,84 |  |

*Задание 3.1.*

Назовите соединения:

1. С4Н9SС2Н5
2. С6Н5 – СН2 - S - С6Н5
3. СН3 -СН-СН2 -СН2-SH

│

СН3

1. СН3 - СН-СН3

│

SH

*Задание 3.3.*

*Ответь на вопросы.*

Какое химическое свойство тиолов, стало причиной их названия меркаптаны?

Какие реакции подтверждают кислотные свойства тиолов?

Какое химическое свойство лежит в основе удаления этих соединений из нефти?

Ответы подтвердите уравнениями химических реакций.

**УЭ - 4. Сульфокислоты и сульфохлориды**

*Цель:* изучить особенности свойств сульфокислот и сульфохлоридов.

*Последовательность действий:*

* изучи [1, Гл13,п.13.3.с.240-243],
* подготовь сообщение об этих веществах по следующему плану:

1. определение сульфокислот общее и ароматических сульфокислот (запиши в тетрадь)
2. номенклатура
3. нахождение в природе
4. физические свойства
5. химические свойства
6. получение
7. применение

При рассмотрении получения данных соединений, перейди на [1, Гл3,п.3.6,с.40-41] и внимательно изучить получение сульфокислот на основе алканов. Какие фракции нефти удобно использовать для этого процесса?

* выполни задания 4.1, 4.2.

*Теоретическое пояснение*

Сульфоновые кислоты представляют собой сильные кислоты, сравнимые с серной, они реагируют с неорганическими основаниями, образуя водорастворимые соли сульфоновых кислот – сульфонаты. Сульфоновые кислоты и их соли алкилсульфонаты (R-SO3Na) имеют большое значение для получения поверхностно-активных веществ.

Сульфохлориды ароматических кислот легко реагируют с аммиаком, образуя амиды сульфокислот –сульфонамиды: C6H5SO2Сl + NH3→ C6H5SO2NH2+ NH4Cl

Производные сульфамидов являются лекарственными и дезинфицирующими средствами (сульфаниламидные препараты).

*Задание 4.1.*

Назовите соединения:

C2H5SO3Na

CH3SO3H

C6H5SO3H

C2H5SO2Сl

*Задание 4.2.*

Назовите наиболее важные области применения соединений этой группы?

К какому типу реакций относится реакция сульфохлорирования алканов?

Объясните механизм этой реакции на примере сульфохлорирования углеводорода С16Н34.

**УЭ- 5. Циклические соединения серы: тиофен, тиофан**

*Цель:* изучить особенности свойств тиофене и тиофана.

*Последовательность действий:*

* изучи [1, Гл21,п.21.3.с.363-365],
* подготовь сообщение о тиофене по плану:

1. нахождение в природе
2. физические свойства
3. химические свойства.
4. применение

* выполни задания 5.1, 5.2.

*Теоретическое пояснение*

Тиофен – ароматическое гетероциклическое соединение, сильно напоминающее по свойствам бензол.

Тиофен и его производные содержаться в основном в средне- и высококипящих фракциях нефти.

*Задание 5.1.*

Составьте структурные формулы, производных тиофена, наиболее часто встречающиеся в составе нефти:

1. 3 –метил,2-изопропилтиофен;
2. 3 –этил,2-изопропилтиофен;
3. 3, 4- диметилтиофен.

Нумерацию начинают с атома серы (с. 438).

*Задание 5.2.*

В чем отличие по строению тиофена от тиофана?

В чем сущность каталитического гидрирования тиофенов. Какое практическое значение находит эта реакция?

**УЭ- 6. Органические соединения серы в нефти**

*Цель:*обобщить сведения о содержании органических соединений серы в нефти.

*Последовательность действий:*

* изучи материал, изложенный в теоретическом пояснении;
* выполни задание 6.1.

*Теоретическое пояснение*

Сера является наиболее распространенным гетероэлементовм в нефтях и нефтепродуктах.

Природные газы и нефти различных месторождений могут содержать

сернистые соединения в количествах, колеблющихся в широких пределах – от нуля до десятков процентов. Известны нефти, в которых массовая доля серы превышает 10%. Например, нефть некоторых месторождений ЗападнойСибири, содержит даже до 14% серы. По содержанию серы нефть в Европе и России подразделяют на малосернистую (до 0,5%), сернистую (0,51-2%) и высокосернистую (более 2%),

Серосодержащие соединения неравномерно распределены по её фракциям.

По содержанию тиолов нефти подразделяют на меркаптановые и безмеркаптановые. Специалисты по химии нефти давно подметили, что нефти, залегающие в карбонатных отложениях, в среднемсодержат значительно больше серы, чем нефти из терригенных (песчаных) коллекторов. Максимальное количество серы присутствуют в нефтях, погруженных наглубины 1500 – 2000м. На меньших глубинах залегают малосернистые нефти. Удаление сераорганических соединений может быть осуществлена различными способами – гидроочистка (в токе водорода на катализаторе), окисление различными окислителями, адсорбция на силикагеле и оксиде алюминия, сернокислотная и щелочная экстракции.

*Задание 6.1.*

Используя содержание модуля заполни таблицу:

|  |  |
| --- | --- |
| Фракция нефти | Органические соединения серы |
|  |  |

**УЭ – 7.****Подведение итогов занятия**

Прочитай цели изучения модуля, сде­лайте вывод о том, какую часть работы вы выполнили, что запомнили.

*Инструктаж домашнего задания*

Во время выполнения домашнего задания ещё раз вернитесь к изучению вопросов, показавшимся вам наиболее сложными. [1, ГлV, §1-2,с.239-244].

Используй ОК – Органические соединения серы.

*Задания:*

1. Осуществи превращения:



1. Вещества содержит С, Н, О и S. При сгорании 11 г его выделилось 8,8 г CO2, 5,4 г Н2О, а сера была полностью переведена в сульфат бария, масса которого оказалась равна 23,3 г. Определить формулу вещества.
2. Подготовь реферата по теме: Серосодержащие соединения в нефти и основные методы очистки нефти от них.

**Литература:**

1. Захарова Т.Н., Головлева Н.А. Органическая химия. Учебник для студентов учреждений среднего профессионального образования, М., Академия, 2011.
2. Габриелян О.С. Общая и неорганическая химия, М., Академия,2011
3. Химия нефти и газа. Под ред. Проскурякова В.А.-Л., Химия, 1989

**Опорный конспект «Органические соединения серы»** *Приложение 2*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **Тиолы.**  **(тиоспирты, меркаптаны, алкилсульфиды)** | **Тиоэфиры**  **(Диалкилсульфиды)** | **Циклические соединения серы** | **Сульфо- Сульфо -**  **кислоты хлориды** |
| **Общая**  **формула** | **R-S-H** | **R-S-R** | моноциклические полицикли-  (5-6 членные ческие  гетероциклы) | **R-SO3H R-SO3Cl** |
| **Примеры**  **веществ** | **CH3-SH C2H5-SH** | **CH3-S-C2H5** |  | **CH3SO2Cl** |
| **Название** | метантиол этантиол  (метилмеркаптан) (этилмеркаптан) | метилэтилсульфид | тиофан тиофен бенз- бенз-  С4Н8S С4Н4S тиофан тиофен | бензил- метил-  сульфакислота сульфахлорид |
| **Физические**  **свойства** | Вещества с неприятным запахом, более сильный и неприятным, чем запах сероводорода,нерастворимы в воде. | Жидкости с неприятным  запахом. | Жидкости с характернымным неприятным запахом. | Алкансульфокислоты-вязкие жидкости.  Аренсульфокислоты- кристаллические вещества хорошо растворимы в воде. |
| Химические  свойства | 1.Кислотные свойства (сходство со спиртами, H2S): Обладают слабокислыми свойствами, поэтому могут реагировать с оксидами тяжелых металлов или гидроксидами щелочных металлов с образованием  *меркаптидов:*  2C3H7SH + HgО—>C3H7S-Hg-SC3H7 + H2O;  C3H7SH + NaOH   —>   C3H7SNa + H2O.  На этом свойстве основано выделение меркаптанов из нефтяных фракций.  2. Гидрирование (гидроочистка) образуется сероводород и соответствующего алкан.  RSH + Н2 → RH + Н2S  температура (200 – 300оС) катализаторы никель- или кобальтмолибденовые.  2. Разложение при t0.  а) 2C2H5SH 300 C2H5-S-C2H5+H2S  диэтилсульфид  б) при 5000 образуются алкены  C2H5SH 500 CH2=CH2+H2S  3. Окисление.  а) воздухом (обр-ся дисульфиды)  2C3H7SH O2 C3H7-S-S-C3H7+H2O  дипропил-дисуьфид  б) сильное окисление (до сульфокислот)  C3H7SH [о] C3H7-SO3H | 1. Разложение при t0 (на алкены и H2S)   C2H5-S-C3H7 400 CH2=CH2 +  + C3H6+H2S  пропен  2. Окисление (обр-ся сульфоксиды).    CH3-S-CH3 [о] CH3-S-CH3    диметисульфоксид | Сходство с аренами.  1. Гидрирование (один из способов удаления соед. тиофена из нефти)  +H2 p, t, кат C4H10+H2S  тиофен  2. Реакции замещения  а) галогенирование    +Br2 Br+HBr  - бромтиофен  б) сульфирование    +H2SO4  -HSO3+H2O  в) нитрование    +HNO3 –NO2+H2O  - нитротиофен | 1. Кислотные свойства:  а) реакция со щелочами –образование алкилсульфонатов:  R-SO3H+NaOH -H2O R SO3Na  соли-  R-SO2Cl+NaOH -HCl R-SO3Na  -алкилсульфонаты-хорошие С.М.С.  Сплавление солей сульфокислот со  щелочами.  SO3Na OH  +NaOH +Na2SO4  б) Реакция с аммиаком – образование сульфамидов (основа лекарст сульфаниламидов)  С6Н5–SO2Cl+HNH2→ С6Н5–SO2NH2 +NH4Cl.  2.Гидролиз сульфокислот:  C6H5SO3H HOH, t C6H6+H2SO4 |
| **Нахождение в природе,**  **применение** | Встречаются в нефти в растит. и жив. мире (в составе растений- лук, чеснок –C3H7SH)  Тиолы (изопентантиол) Используют их в качестве одорантов бытового газа. | Содержатьсяся в нефти, растениях.  Представитель – иприт  S(CH2CH2Cl)2 БОВ кожно- нарывного действия. | Тиофен, тиофан и их производные содержатсяся в нефти, в продуктах переработки нефти, каменноугольной смоле. | Сульфокислоты и их соли алкилсульфонаты применяются как синтетические моющие средства.  Сулфокислоты используют для производства органических красителей, лекарств (сульфаниламидов) и дезинфицирующих веществ. |
| **Сернистые соединения в нефти вредные примеси!** Они токсичны, имеют неприятный запах, способствуют отложению смол, при сгорании топлива образуется SO2, вызывающий интенсивную коррозию металла. Поэтому нефть подвергают обессериванию. | | |