

УДК 547.652:541.123.3

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАСТВОРЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ И СПИРТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К НАФТАЛИНУ

канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ; канд. техн. наук Ю.А. БУЛАВКА; Е.В. КАЗАК
(Полоцкий государственный университет)

Представлены результаты оценки растворяющей способности углеводородов и спиртов по отношению к конденсированному ароматическому углеводороду – нафталину. Установлены зависимости изменения растворимости нафталина от молярной массы растворителя: углеводорода и спирта, их структуры (парафиновые, изопарафиновые, нафтеновые, ароматические углеводороды и спирты), температуры растворения. Молярная масса углеводорода и спирта оказывает непосредственное влияние на растворяющую способность нафталина. Углеводороды по способности повышать растворяющую способность нафталина можно расположить в следующий ряд: парафиновые углеводороды разветвленного строения < парафиновые углеводороды линейного строения < нафтеновые углеводороды < ароматические углеводороды.

Ключевые слова: оценка растворяющей способности, углеводороды, спирты, нафталин.

Введение. Одним из ключевых направлений в химии углеводородов является установление закономерностей их взаимодействия с молекулами растворителей. В настоящее время установлен ряд правил о растворимости углеводородов, но они не обладают универсальностью, не свободны от различного рода исключений и потому носят в большинстве случаев качественный характер. Интерес к химии растворения нафталина вызван как прикладной, так и фундаментальной значимостью этой проблемы. Кристаллический нафталин является ценным сырьем для химической промышленности, используется для синтеза моно- и полисульфокислот, нитрозамещенных и многочисленных продуктов их дальнейшей переработки, в производстве фталевого ангидрида, применяется для получения красителей и взрывчатых веществ, в медицине и др. [1].

При комнатной температуре для нафталина ($C_{10}H_8$) характерна кристаллическая структура (вещество структурного класса $P2_1/c$), имеет вид блестящих белых летучих кристаллов с характерным запахом [1; 2]. Молекула нафталина – это система, состоящая из двух конденсированных в ортоположениях бензольных колец, имеющая плоское строение с равномерным распределением π -электронной плотности. В молекуле нафталина 10 π -электронов распределены симметрично между ядрами молекулы – оба ароматические [2]. В твердом состоянии молекулы нафталина образуют моноклинную решётку, длины различных связей С–С, С–Н и другие в кристаллическом нафталине приведены на рисунке 1 а, б вдоль различных кристаллографических осей. Молекулярные агломераты представляют собой «паркетные» слои, параллельное наложение которых приводит к образованию пластинчатых кристаллов (рис. 1, в). В жидком состоянии «паркетные» слои молекул нафталина в начале плавления смещаются из узлов решётки, сохраняя более сильные связи между параллельными группировками, а при дальнейшем нагревании с увеличением «свободного» объёма и подвижности молекулы нафталина теряют «наследственную» структуру по отношению друг к другу [2].

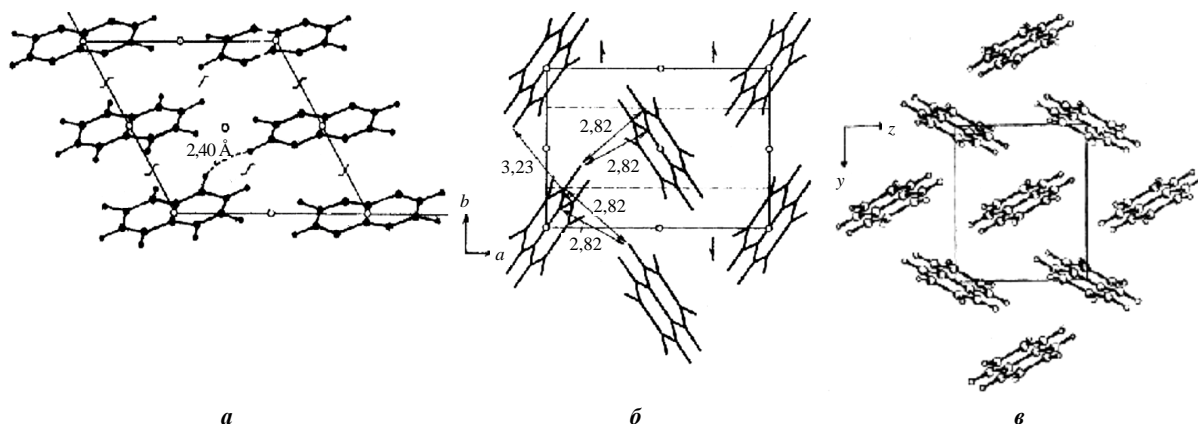


Рисунок 1 – Структура нафталина (а, б) и «паркетный» слой в кристаллах нафталина (в)

Исследования молекулярных кристаллов нафталина при высоком давлении выявили характерные особенности этих кристаллов, связанные с Ван-дер-Ваальсовским межмолекулярным и ковалентным

внутримолекулярным взаимодействием [3]. Большая сжимаемость в начальном диапазоне давлений, быстро спадающая с ростом давления, обусловлена Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием и типична для органических кристаллов [4].

Методы исследований. С целью расширения данных по физико-химическим характеристикам нафталина, в частности источников [5–7], выявлены зависимости изменения растворимости нафталина в различных спиртах и углеводородах в интервале температур от 20 до 70 °С. Растворимость определяли по общепринятой методике: в круглодонную трехгорлую колбу ёмкостью 100 мл, снабжённую мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, засыпали навеску, добавляли определенное количество растворителя, смесь при перемешивании нагревали на водяной бане до требуемой температуры. В случае нерастворения нафталина добавляли растворитель порционно. Смесь выдерживали в течение 10 минут.

Результаты и их обсуждение. Зависимость растворимости нафталина в углеводородах и спиртах (X , % масс.) от температуры (t , °С), приведенная на рисунке 2, носит экспоненциальный характер (коэффициент детерминации $R^2 = 0,9901...0,9995$), кривые растворимости без изломов, что характерно для процессов физического растворения. Нелинейная зависимость растворимости нафталина при росте температуры может быть обусловлена ростом энергии теплового движения молекул, в то время как энергия межмолекулярного взаимодействия изменяется незначительно.

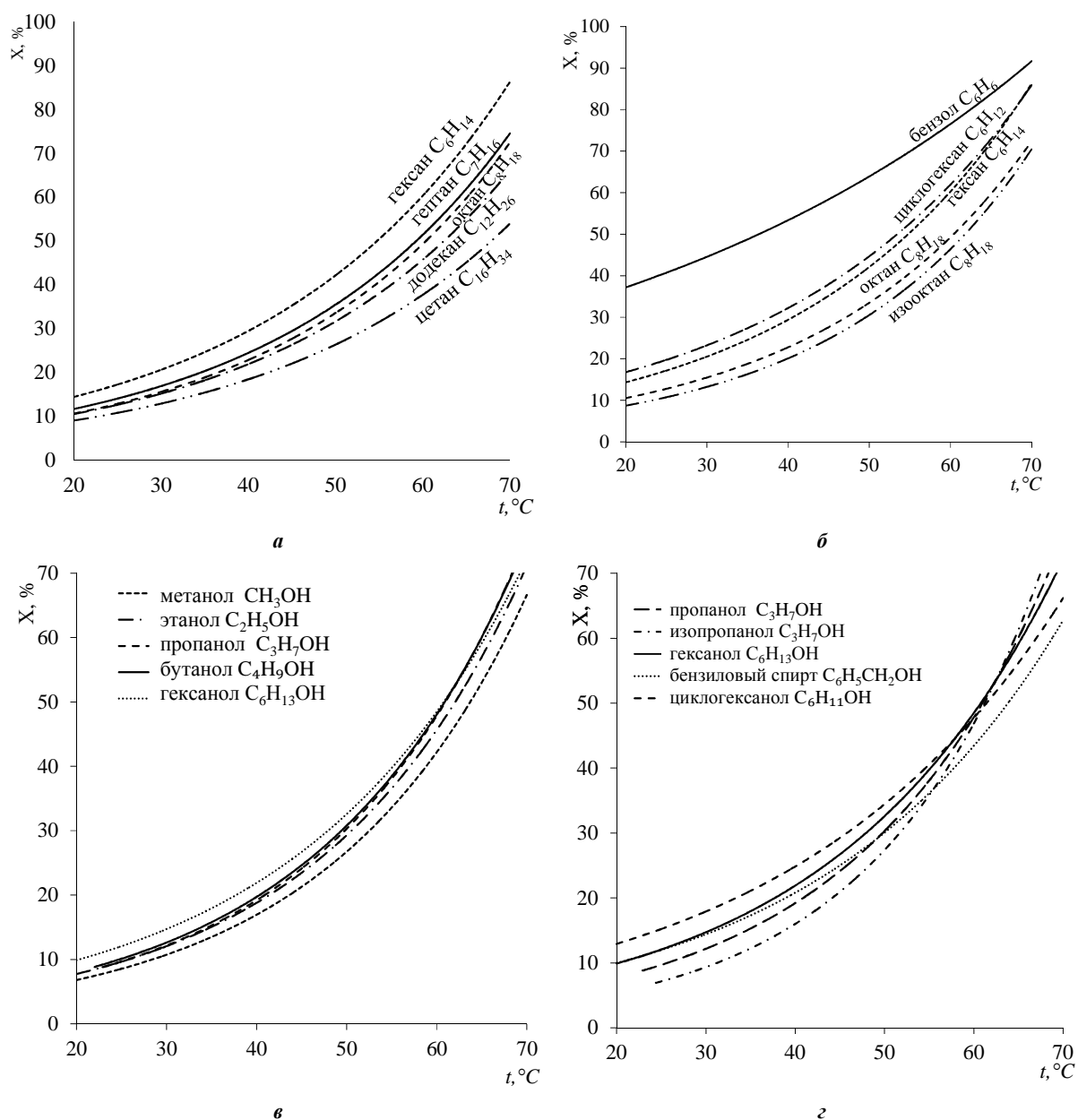


Рисунок 2 – Зависимость растворимости нафталина от температуры

Подбор приемлемых температурных условий наряду с выбором подходящего растворителя являются главными факторами, способствующими достижению высоких концентраций растворенного вещества. Рост растворимости при повышении температуры привычен для неэлектролитов в неполярных и малополярных растворителях. При температуре выше 70 °С и приближении к температуре плавления нафталина происходит гомогенизация раствора.

Согласно молекулярной теории растворов [8], состояние системы определяется, с одной стороны, межмолекулярным взаимодействием, обуславливающим потенциальную энергию молекул, которая способствует упорядочению молекул в системе, с другой – тепловым движением, которое определяет их кинетическую энергию и оказывает разупорядочивающее действие на молекулы в растворе. Притяжение между молекулами веществ создается за счет физического взаимодействия, обусловленного силами Ван-дер-Ваальса (ориентационное, индукционное, дисперсионное взаимодействие), и химического взаимодействия водородных и π -связей [9; 10]. Бензольное кольцо ароматических соединений рассматривают как специфический центр межмолекулярного взаимодействия.

При растворении нафталина в различных углеводородах и спиртах могут в той или иной степени проявляться все составляющие силы межмолекулярного взаимодействия. Сравнительный анализ взаимной растворимости позволил установить следующие зависимости:

1) растворимость нафталина в ряду гексан, гептан, октан, декан, додекан, цетан снижается (рис. 2, а). Исходя из этого можно утверждать, что в предельных углеводородах растворимость нафталина уменьшается с ростом длины цепи в исследуемых условиях. Вероятно, чем большую длину имеет молекула насыщенного алифатического углеводорода, тем большие стерические препятствия она окажет при образовании межмолекулярных взаимодействий – аддитивных дисперсионных сил с молекулами нафталина. Процесс растворения нафталина в различных углеводородах можно отнести к физическому растворению, при котором происходит разрыв и образование только межмолекулярных связей, свободная энергия Гиббса системы понижается ($\Delta G_{\text{раств}} < 0$ ($\Delta G_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}} - T\Delta S_{\text{раств}}$)) в большей степени за счет увеличения энтропийного фактора ($T\Delta S_{\text{раств}}$), поскольку тепловой эффект процесса растворения нафталина в различных углеводородах практически равен нулю ($\Delta H_{\text{раств}} \approx 0$);

2) гидроксильная группа, вводимая в молекулу углеводорода, ухудшает растворимость нафталина (на примере: гексан и гексанол, бензол и бензиловый спирт), что проиллюстрировано рисунками 2, в, г. Это, вероятно, обусловлено необходимостью разрушения прочных линейных и циклических ассоциатов (трехмерной цепочечно-слоистой структуры), характерных для предельных одноатомных спиртов. Молекулы спиртов способны образовывать водородные связи между собой, однако более слабые с молекулами нафталина. В отличие от углеводородов, для одноатомных спиртов характерно повышение растворимости нафталина в спирте с увеличением его молярной массы (в ряду: метанол, этанол, пропанол, бутанол, пентанол, гексанол, октанол) (см. рис. 2, в), что, возможно, связано с понижением степени ассоциации при увеличении молярной массы спирта и усилением роли донорно-акцепторного взаимодействия, сопровождаемого смещением π -электронов нафталина при взаимодействии с электрофильной группой спирта, и образованием слабого комплекса, кроме того химическая природа растворителя все более приближается к химической природе растворенного вещества;

3) в углеводородах с разветвленной боковой цепью растворимость нафталина ниже, чем в веществах нормального строения, и снижается с ростом числа разветвлений. Это правило относится как к углеводородам (на примере: октан и изооктан) (рис. 2, б), так и к спиртам (бутанол, изобутанол, третбутиловый спирт; пропанол и изопропанол) (см. рис. 2, г), что очевидно связано с тем, что объемный малополярный алкильный фрагмент имеет значительный размер и практически неспособен к специфическим взаимодействиям;

4) в циклических углеводородах нафталин растворяется лучше, чем в углеводородах с открытой цепью (на примере: гексан и циклогексан) (рис. 2, б), аналогичная зависимость прослеживается и в спиртах, растворимость нафталина в гексаноле ниже, чем в циклогексильном спирте (рис. 2, г), что вероятно, обусловлено более плотной упаковкой, меньшими стерическими препятствиями и, как следствие, более сильным межмолекулярным взаимодействием циклических структур с молекулами нафталина, чем у алканов;

5) растворимость нафталина в углеводородах с появлением в их молекуле ароматических колец и ростом их числа увеличивается (на примере: гексан и бензол, декалин и тетралин) (см. рис. 2, б). Данный процесс растворения следует рассматривать преимущественно с позиции подобия: «подобное растворяет подобное», поскольку энергии межмолекулярного притяжения компонентов близки между собой. Между молекулами нафталина и ароматического растворителя присутствует взаимодействие более сильное, чем обеспечиваемое силами Ван-дер-Ваальса, которое может быть вызвано перекрыванием р-орбиталей между нафталиновыми и бензольными кольцами растворителя, приводящим к перераспределению электронной плотности и образованию π -комплексов. В ароматических углеводородах нафталин растворяется лучше, чем в нафтеновых углеводородах (на примере: бензола и циклогексана), о чем свидетельствуют данные рисунка 2, б. Замечено также, что при появлении в бензольном кольце алкильных заместителей

растворимость нафталина снижается (на примере: бензол>толуол>этилбензол>ксилолы). При появлении гидроксильной группы в боковой цепи ароматического кольца растворимость нафталина уменьшается (на примере: гексанол и бензиловый спирт).

Таким образом, поведение нафталина носит двойственный характер – при контакте с углеводородами ведет себя как неполярное соединение и благодаря близким значениям энергии межмолекулярного притяжения легко смешивается с ними. В то же время снижение растворяющей способности происходит при контакте с функциональной группой (в частности, гидроксильной), несмотря на то, что нафталин поляризуется с образованием индуцированного диполя, который взаимодействует с диполями спиртов.

Заключение. Нафталин хуже растворим в полярных веществах, (в частности, в одноатомных спиртах), чем в углеводородах; растворимость нафталина увеличивается в ряду: парафиновые углеводороды разветвленного строения<парафиновые углеводороды нормального (линейного) строения<циклопарафиновые углеводороды<ароматические углеводороды. Процесс растворения является ключевым при выделении и очистке нафталина, во многом определяя итоговую цену продукта. Полученные экспериментальные данные по взаимной растворимости нафталина в спиртах и углеводородах могут быть рекомендованы для нахождения оптимальных условий экстракционного разделения нафталинсодержащей фракции тяжелой смолы пиролиза нефтяного сырья и каменноугольной смолы, что, в свою очередь, может снизить затраты на промышленное производство нафталина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дональдсон, Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда / Н. Дональдсон. – М.: Госхимиздат, 1963. – 532 с.
2. Александров, В.Д. Анализ термодинамических и кинетических параметров равновесной и неравновесно-взрывной кристаллизации бензола и нафталина / В.Д. Александров, В.А. Постников, Н.В. Щебетовская // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. – 2009. – С. 55–61.
3. Samara, G.A. Effect of Pressure on the Resistance of Pyrolytic Graphite / G.A. Samara, H.G. Drickamer // J. Chem. Phys. – 1962. – № 37. – P. 474.
4. Vaidya, S.N. Melting curves of the potassium halides at hmit pressures / S.N. Vaidya, G.C. Kennedy // J. Chem. Phys. – 1971. – № 55. – P. 987.
5. Коган, В.Б. Справочник по растворимости: в 3-х т. / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров; Акад. наук СССР. Всесоюз. ин-т науч.-техн. информ. – М.–Л.: Изд-во Акад. наук СССР, [Ленингр. отд-ние], 1962. – Т. 1: Бинарные системы, кн. 2. – 1961 с.
6. Лещев, С.М. Сравнительная оценка сольватирующей способности растворителей различной природы по отношению к конденсированным ароматическим углеводородам / С.М. Лещев, А.В. Синькевич // Журнал прикладной химии. – СПб.: С.-Петербург. издательско-книготорговая фирма «Наука», 2003. – Т. 76, № 9. – С. 1522–1527.
7. Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей / Г.И. Биттрих [и др.]. – Л.: Химия, 1987. – 192 с.
8. Шахпаронов, М.И. Введение в молекулярную теорию растворов / М.И. Шахпаронов. – М.: Гостоптехиздат, 1956. – 507 с.
9. Коган, В.Б. Азеотропная и экстрактивная перегонка / В.Б. Коган. – М.: Химия, 1971. – 430 с.
10. Черножуков, Н.И. Технология переработки нефти и газа / Н.И. Черножуков. – М.: Химия, 1978. – 423 с.

Поступила 04.02.2016

COMPARATIVE EVALUATION OF THE SOLVATING POWER OF HYDROCARBONS AND ALCOHOLS TOWARDS NAPHTHALENE

S. YAKUBOUSKI, YU. BULAUKA, YA. KAZAK

The evaluation results of the solvating power of hydrocarbons and alcohols towards condensed aromatic hydrocarbon – naphthalene – were presented. The dependence of the solubility changes of naphthalene on the molar mass of the solvent was determined: hydrocarbon and alcohol, their structure (paraffinic, isoparaffinic, naphthenic, aromatic hydrocarbons and alcohols), dissolution temperatures. The molar mass of hydrocarbon and alcohol has a direct impact on the solubility power of naphthalene. Hydrocarbons in their capacity to increase the solubility power of naphthalene may be arranged in the following order: paraffinic hydrocarbons of the branched structure<paraffinic hydrocarbons of the linear structure<naphthenic hydrocarbons<aromatic hydrocarbons.

Keywords: solvent ability, hydrocarbons, alcohols, naphthalene, polar substances.