

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  $\pi$ -электронной плотности. В молекуле нафталина 10  $\pi$ -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].

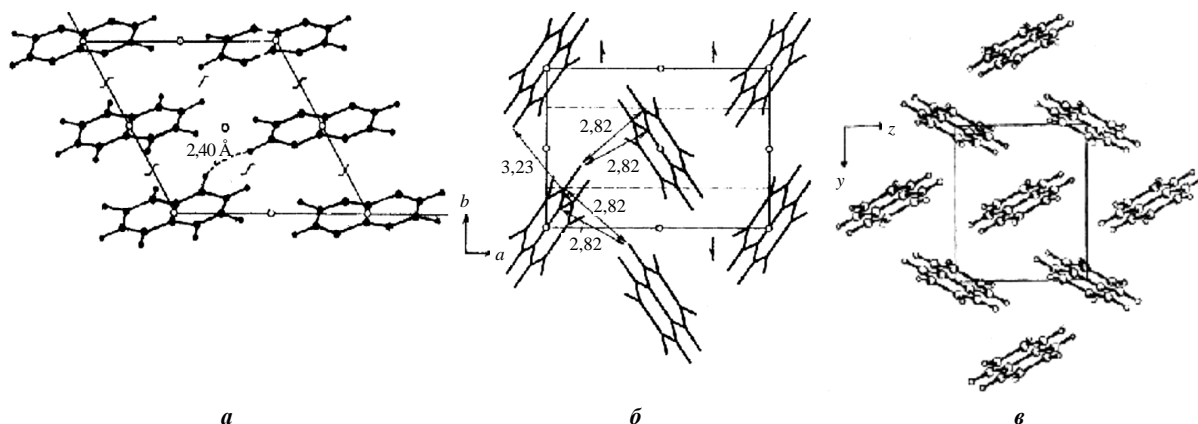


Рисунок 1 – Структура нафталина (а, б) и «паркетный» слой в кристаллах нафталина (в)

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  $R^2 = 0,9901 \dots 0,9995$ ), 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.

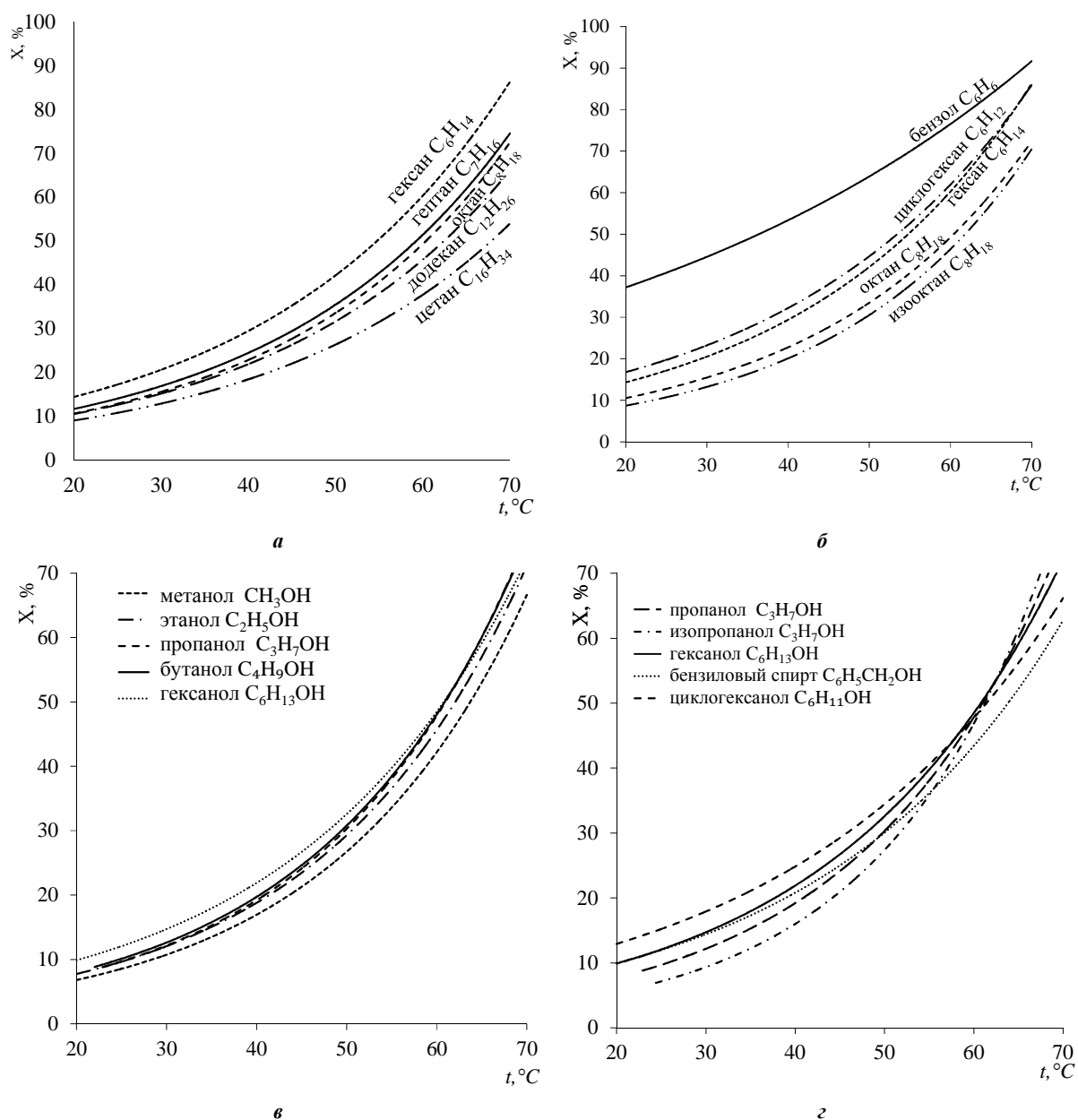


Рисунок 2 – Зависимость растворимости нафталина от температуры

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  $\pi$ -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 энтальпийного 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  $\pi$ -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  $\pi$ -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.