

1. Изучение катализитического разложения пероксодисульфата калия ионами серебра (I) методом конкурирующих реакций / В. А. Луненок-Бурмакина, Г. Г. Лезина, В. Б. Емельянов, С. К. Рубаник. — Укр. хим. журн., 1978, 43, № 10, с. 1044—1046.
2. Хачатуров О. Б., Кравчинский А. П. Изучение анодных процессов и условий образования перекисных соединений в растворах солей фосфорной кислоты. — В кн.: Химия перекисных соединений. М., 1964, с. 162—168.
3. Общий практикум по органической химии. — М. : Мир, 1965.—678 с.
4. Изучение катализитического разложения перекиси водорода четырехокисью осмия методом конкурирующих реакций / В. А. Луненок-Бурмакина, Г. Г. Лезина, В. Б. Емельянов и др. — Журн. физ. химии, 1974, 48, вып. 1, с. 197—198.
5. Ross A. B., Neta P. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. — U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Ref. Data Ser., 1979, N 65, 1-V, p. 1—55.

Киевский медицинский институт

Поступила
17 мая 1982 г.

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ИХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РАСТВОРИТЕЛЕМ

В. Т. Грушак, А. М. Сорокинский, С. Т. Зелизна

Экстракция ароматических углеводородов из нефтяных фракций N-метилпирролидоном (N-МП) достигла высокого технологического уровня. Однако теоретическая основа процесса — межмолекулярное взаимодействие растворителя с ароматическими углеводородами, главным образом бициклическими, — изучена недостаточно. Этой теме и посвящена данная работа.

В качестве модельных углеводородов выбраны α -метил-нафталин (α -МН), толуол и бензол. Особое внимание удалено системам с α -МН, типичным представителем бициклической ароматики, присущей в средних нефтяных фракциях. В отдельных опытах использовали природную смесь ароматических углеводородов, выделенную хроматографически из тяжелого (A_t) и среднего (A_c) парафинового масла нефти месторождения Долина. Физико-химические константы используемых индивидуальных соединений отвечали литературным данным.

Из большого числа методов исследования межмолекулярного взаимодействия [1] мы применили спектроскопические. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20 при толщине слоя 0,2 мм, УФ-спектры — на спектрометре фирмы «Перкин—Эльмер», а ЯМР — на РЯ-2308 с рабочей частотой 60 мГц при 20°, внешним стандартом — тетраметилсиланом. Плотность определяли пикнометрически по всему диапазону концентраций.

Необходимость изучения концентрационной зависимости свойств растворов во всем интервале обусловлена ролью формы кривой свойство — состав при оценке взаимодействия компонентов в растворе. В работе [2] показано, что определения химического сдвига в системе фенолы — CCl_4 только при одной концентрации недостаточно. Располагая данными о концентрационном изменении химических сдвигов, можно установить соотношение между формой кривых и способностью изученных соединений к образованию Н-связей.

На изотермах состав — плотность отклонения от аддитивности мало заметны. Поэтому по общепринятой методике [3] были рассчитаны избыточные плотности d^E и объемы V^E (рис. 1). Образование растворов N-МП и α -МН сопровождается увеличением плотности упаковки молекул, уменьшением молярного объема и связанным с этим повышением степени упорядоченности системы (уменьшением энтропии). Экстремумы на изотермах слегка сдвинуты в сторону растворов, богатых

углеводородом; по-видимому, молекулы N-МП располагаются в пространстве между более крупными молекулами α -МН. Подтверждением служит то, что молекулы N-МП очень слабо ассоциированы несмотря на довольно большое значение дипольного момента ($\mu=4,09$ D) [4].

При переходе от α -МН к n -ксилолу и ароматическим углеводородам A_t и A_c избыточный молекулярный объем изменяется не только по величине, но и по знаку — от отрицательного для системы с α -МН

до положительного для систем с A_t и A_c . Объем раствора увеличивается с уменьшением ароматических структур (C_a , %) в составе молекулы ароматического углеводорода. Как и в случае двухкомпонентных систем с диметилформамидом (ДМФА), V^E и C_a изменяются антибатно.

С повышением температуры от 20 до 60° степень уплотнения растворов переходит

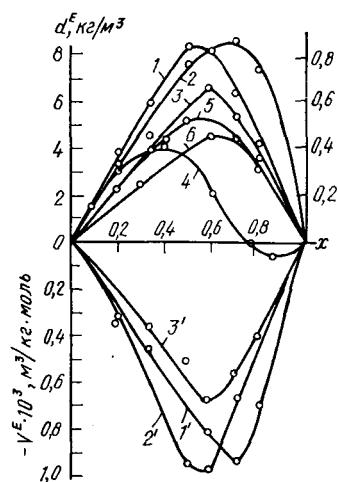


Рис. 1. Изотермы избыточной плотности бинарных растворов ароматических углеводородов в N-метилпирролидоне (1—3) при 20° (1, 1'), 30° (2, 2') и 60° (3, 3') для α -МН, 20° (4) для n -ксилола [14] и ароматических углеводородов из легкого (5) и тяжелого (6) парафинового масла при 100° (x — концентрация ароматических углеводородов в N-метилпирролидоне, объемные доли).

дит через экстремум. О перераспределении электронной плотности, сопровождающем образование комплексов, можно судить по сдвигам сигналов ЯМР. Сдвиг сигналов протонов углеводородов зависит от строения углеводорода и природы растворителя. Проанализируем сдвиги кольцевых протонов бензола и толуола. В таблице представлена зависимость химических сдвигов $\Delta\delta$ между сигналами чистого углеводорода δ_0 и растворенного в N-МП δ_p : $\Delta\delta=\delta_p-\delta_0$ м. д. Для растворов бензола в N-МП сдвиг сигнала в сторону более слабого поля больше, чем для раствора толуола такой же концентрации. Вследствие I -эффекта метильной группы экранирование кольцевых протонов толуола несколько повышается.

Смещение сигналов кольцевых протонов толуола и бензола в растворах N-МП и ДМФА

Толуол		Бензол		Толуол		Бензол	
C , мол. %	$\Delta\delta$ (С—Н), м. д.	C , мол. %	$\Delta\delta$ (С—Н), м. д.	C , мол. %	$\Delta\delta$ (С—Н), м. д.	C , мол. %	$\Delta\delta$ (С—Н), м. д.
Растворитель N-МП				Растворитель ДМФА			
100,0	0,00	100,0	0,00	100,0	0,00	100,0	0,00
81,0	0,05	87,7	0,09	70,7	0,15	80,0	0,13
64,3	0,07	64,6	0,12	50,0	0,25	60,0	0,42
42,0	0,11	45,2	0,14	31,9	0,34	40,0	0,54
21,2	0,14	23,5	0,19	16,7	0,32	20,0	0,62

Усложнение молекул ароматических углеводородов путем увеличения числа циклов, как в случае α -МН, вносит некоторые особенности в спектральную характеристику растворов. Сигнал кольцевых протонов α -МН — слабо расчлененный квинтет. $\delta(\text{CH}_3)$ N-МП расположен в более слабом магнитном поле (δ_1), чем α -МН (δ_2): $\delta_1-\delta_2=0,92$ м. д. При увеличении концентрации растворителя в системе сигналы протонов метильных групп и α -метилнафталина, и N-метилпирролидона перемещаются в область более слабого магнитного поля. Их химический сдвиг является линейной функцией состава раствора (рис. 2). Во всем диапа-

зоне составов химические сдвиги для N-метилпирролидона расположены в более сильном поле, чем α -метилнафталина.

Интересно концентрационное изменение δ метильных групп толуола δ_t и N-МП $\delta_{N\text{-МП}}$: $\Delta\delta = \delta_{N\text{-МП}} - \delta_t$. В результате донорно-акцепторного взаимодействия сигналы обеих групп сближаются по мере разбавления толуола растворителем. Вследствие сдвига электронов и уменьшения экранирования протонов $\delta(\text{CH}_3)$ толуола перемещается в более слабое поле, а $\delta(\text{CH}_3)$ N-МП, акцептора электронов, — в более сильное.

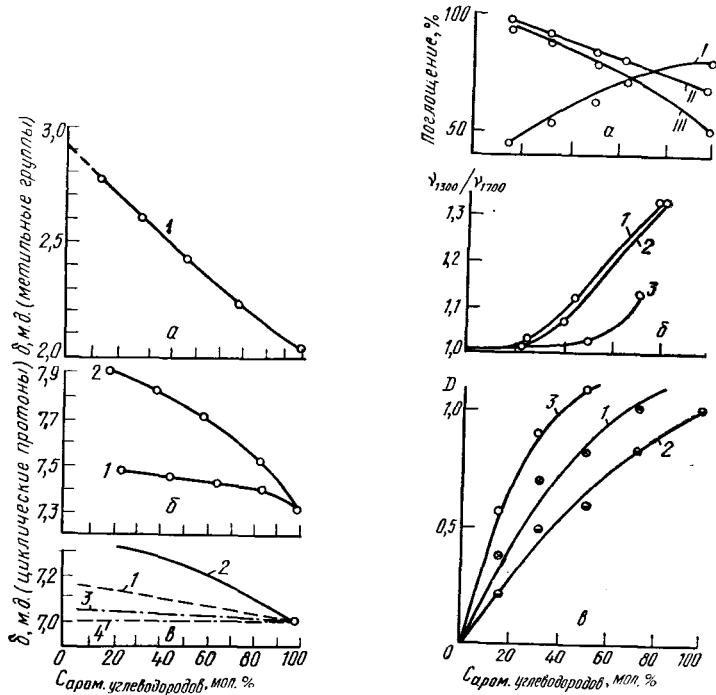


Рис. 2. Зависимость химического сдвига протонов ароматических углеводородов от их концентрации в растворителе: *а* — система α -метилнафталин — N-метилпирролидон; *б* — бензол — N-МП (1) и ДМФА (2); *в* — толуол — N-МП (1), ДМФА (2), четыреххлористый углерод (3) и *n*-гептан (4).

Рис. 3. ИК- и УФ-спектральные характеристики растворов ароматических углеводородов. *а* — Пиковые интенсивности полос поглощения: I — 3050, II — 2960, III — 2830 см^{-1} ; *б* — соотношение интенсивностей поглощения ν_{1300}/ν_{1700} N-метилпирролидон — бензол (1), толуол (2), α -метилнафталин (3); *в* — оптическая плотность растворов α -метилнафталина в N-МП при длине волн 225 (1), 283 (2) и 319 нм (3).

При указанных в таблице концентрациях $\delta(\text{CH}_3)$ равны соответственно 0,47; 0,44; 0,42; 0,41 м. д. Следовательно, бициклический α -МН образует с N-МП более прочные ассоциаты, чем моноциклический толуол.

Чтобы оценить влияние растворителей на межмолекулярное взаимодействие, сопоставим данные для растворов толуола и частично бензола в N-МП, ДМФА, CCl_4 и *n*-гептане. Расстояние между положениями сигналов $\delta(\text{CH}_3)$ толуола и ДМФА сокращается с повышением концентрации толуола значительно быстрее, чем в N-МП, и принимает значения 0,80; 0,52; 0,42; 0,26 м. д. (концентрации указаны в таблице). Сдвиг сигналов кольцевых протонов толуола и бензола уменьшается в ряду от ДМФА к N-МП, CCl_4 и *n*-гептану. Например, при концентрации бензола 20 мол. % сигнал кольцевого протона сдвигается на 0,2 м. д. (от 7,3 до 7,5) в растворе N-МП и на 0,6 м. д. (от 7,3 до 7,9) в растворе ДМФА. Можно утверждать, что бензол образует более прочные комплексы с ДМФА, чем с N-МП, что невозможно было предвидеть на основании термохимических данных. Образованию растворов бензол — N-МП сопутствует выделение тепла 122 кал/моль (в точке максимума) [5], а растворению бензола в ДМФА — его поглощение 326 кал/моль [6], что даже больше, чем при растворении в метаноле [4].

По данным [7], в растворах толуола в CCl_4 и *н*-гептане происходит изменение в распределении его электронной плотности, вследствие чего сигнал перемещается в более слабое поле. При этом распадаются ассоциаты углеводорода. Растворители по уменьшающему влиянию на химический сдвиг располагаются в ряд $ДМФА > N\text{-МП} > CCl_4 > н\text{-гептан}$.

При графической экстраполяции к нулевой концентрации толуола в растворе *н*-гептана можно получить $\Delta\delta$ для протонов ядра $-0,2$ и для протонов метильной группы $-0,16$ м. д. Таким образом, сдвиг в полярном растворителе δ_p представляет собой сложную величину, состоящую из двух составляющих: сдвига, вызванного диссоциацией комплексов однородных молекул δ_d , и сдвига их взаимодействия с молекулами полярного растворителя δ_v : $\delta_p = \delta_d + \delta_v$.

Можно утверждать, что в отличие от бензола и толуола $\alpha\text{-МН}$ взаимодействует более сильно с *N*-МП, чем с ДМФА. В связи с этим целесообразно использовать ДМФА для экстракции ароматических углеводородов из легких фракций, а *N*-МП — из масляных. Согласно [8—11], высокая селективность *N*-МП наблюдается при очистке керосино-газойлевой фракции, фракции 420—500° и деасфальтизата.

Растворение ароматических углеводородов в *N*-МП не приводит к появлению новых полос или четкому смещению характеристических частот ни в ИК-, ни в УФ-спектре. Полосы 1370—1520 $см^{-1}$ $\alpha\text{-МН}$ и *N*-МП перекрываются и не могут дать информации о межмолекулярном взаимодействии. Интенсивность полосы 1600 $см^{-1}$, отвечающая скелетным колебаниям ароматического цикла, является линейной функцией концентрации $\alpha\text{-МН}$.

Полосы 2800—3100 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям водорода групп CH_3 , CH_2 , CH (паракиновые цепи, ароматические кольца). В спектре $\alpha\text{-МН}$ наблюдаются три слабо расщепленные полосы с частотами 3050 (I), 2960 (II) и 2830 $см^{-1}$ (III). С разбавлением интенсивность полос II и III возрастает вследствие перекрытия с соответствующими мощными полосами *N*-МП (рис. 3).

С уменьшением концентрации $\alpha\text{-МН}$ интенсивность полосы I меняется неравномерно — сначала медленно, а потом быстрее. Такое изменение интенсивности полосы как функции разбавления, происходящее в области концентрации 50—60 мол. % $\alpha\text{-МН}$, указывает, согласно [12, 13], на образование комплексов донорно-акцепторного типа. Отношение компонентов в комплексе равно 1 : 1.

Рассмотрим соотношение типовых интенсивностей полос $\nu = 1300$ и 1700 $см^{-1}$ (валентные колебания карбонильной группы). С повышением концентрации бензола, толуола и $\alpha\text{-МН}$ соотношение их интенсивностей увеличивается, причем для моноциклических углеводородов более сильно. Для α -метилнафтилина характерны три полосы поглощения в УФ-спектре при длине волн 225, 283 и 319 нм. Концентрационная зависимость оптической плотности для каждой из них представлена на рис. 3. Пересечение касательных соответствует концентрации 45—52 мол. %, что свидетельствует об образовании комплексов, состоящих из одной молекулы *N*-МП и $\alpha\text{-МН}$.

1. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь.—М.: Мир, 1964.—250 с.
2. Huggins C. M., Pimentel G. S., Shoolery J. N. Proton magnetic resonance studies of the hydrogen bonding of phenol, substituted phenols and acetic acid.—J. Phys. Chem., 1956, 60, N 9, p. 1311—1314.
3. Фиалков Ю. А., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов.—Л.: Химия, 1973.—375 с.
4. Joly R. D., Dupin M. M. Enthalpies de mélange du binnaire *N*-methylpyrrolidone-méthanol à 25 et 35°.—Compt. rend., 1975, 280, N 20, p. 1363—1365.
5. Gustin J. L., Renon H. Heats of mixing of binary mixtures of *N*-methylpyrrolidone ethanalamine, *n*-heptane, cyclohexane, and benzene by differential flow calorimetry.—J. Chem. and Eng. Data, 1973, N 2, p. 164—166.
6. Battino R. Volume changes on mixing for binary mixtures of liquids.—Chem. Revs., 1971, 71, N 1, p. 5—45.

7. *Vida M. Zmena v razdeleni elektrononej hustoty v molekul toluepu vplyvom zriedovania nepolarnym rozhustadlom.*— In : *Zbornik prac Chemicko-technologickej fakulty Slovenskej skoly technickig*, Bratislava, 1971, s. 27—37.
8. *Биккулов А. З. Регенерация растворителя при экстракции ароматических углеводородов из керосино-газойлевых фракций.*— Нефтепереработка и нефтехимия, 1975, № 4, с. 35—36.
9. *Исследование групповой избирательности N-метилпирролидона при экстракции керосино-газойлевой фракции / П. Н. Душин, Ю. Ф. Соколов, А. З. Биккулов и др.*— Нефтепереработка и нефтехимия, 1975, № 9, с. 27—28.
10. *Марушкина В. А., Биккулов А. З., Горелов Ю. С. Очистка масляного сырья из смеси тюменских нефей N-метилпирролидоном.*— Нефтепереработка и нефтехимия, 1973, № 9, с. 15—17.
11. *Очистка масляных фракций N-метилпирролидоном / В. А. Марушкина, А. З. Биккулов, Ю. С. Горелов, Н. С. Любопытова.*— Химия и технология топлив и масел, 1973, № 10, с. 17—20.
12. *Йоффе И. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических молекул.*— Л. : Изд-во ЛГУ, 1976.—342 с.
13. *Джайер Дж. Р. Приложение адсорбционной спектроскопии органических соединений.*— М. : Химия, 1970.—163 с.
14. *Дяків Ф. В., Зелізний А. М. Надлишкова густина, молярний об'єм та адіабатична стисненість бінарних систем м-п-ксилол.*— N-метилпіролідон.— Вісн. Львів. політехн. ін-ту. Хімія та технологія органічних речовин, 1979, № 131, с. 91—93.

Институт геологии
и геохимии горючих ископаемых АН УССР

Поступила
22 декабря 1981 г.

В 1983 г. В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКОВА ДУМКА» ВЫЙДЕТ КНИГА:

Липатов Ю. С.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ.

30 л. 4 р. 90 к.

В монографии впервые обобщен материал по интенсивно развивающейся области — коллоидной химии полимеров. Рассмотрены ее важнейшие проблемы: адсорбция полимеров на твердых поверхностях из разбавленных и концентрированных растворов, а также из расплавов, связанные с адсорбцией процессы адгезии полимеров, структура и свойства ограниченных слоев полимеров на твердых поверхностях в полимерных дисперсных системах, поверхностные свойства полимеров и др. Описаны коллоидно-химические свойства наполненных полимеров и смесей полимеров, условия образования коллоидных полимерных систем типа латексов и дисперсий. Изложены основы новой теории микрофазового разделения многокомпонентных полимерных систем и формирования в них коллоидных структур.

Для специалистов в области химии высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, а также преподавателей и студентов вузов.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ НА ИЗДАНИЕ ПРИНИМАЕТ КНИЖНЫЙ МАГАЗИН ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКОВА ДУМКА» (252001, КИЕВ-1, ул. КИРОВА, 4), КОТОРЫЙ ВЫСЫЛАЕТ КНИГИ ИНОГОРОДНИМ ЗАКАЗЧИКАМ НАЛОЖЕННЫМ ПЛАТЕЖКОМ.