

УДК 542.61

С.М. ЛЕЩЕВ, Н.П. НОВИК

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТЕЙ СТРУКТУРО-
ОБРАЗОВАНИЯ И ДИСПЕРСИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ
ПРИРОДЫ И ПОЛЯРНОСТИ**

При температуре 293 ± 1 К определены растворимости *n*-тетракозана и дотриаконтана более чем в 50 растворителях различной природы (алифатические и ароматические углеводороды, их галогенпроизводные, спирты, эфиры, кетоны, амины и др.), смешивающихся с жидкими алифатическими углеводородами. Рассчитаны инкременты метиленовой группы в гипотетических экстракционных системах *n*-октан—растворители и свободные энергии переноса метиленовой группы из растворителей в *n*-октан. Обнаружено, что эти величины меняются в достаточно широких пределах. Найдено, что для подавляющего большинства полярных и малополярных растворителей свободные энергии переноса метиленовой группы в *n*-октан отрицательны, что обусловлено самоассоциацией растворителей по типу пространственной структуры. Положительные энергии переноса обусловлены более плотной укладкой молекул некоторых малополярных растворителей (четырёххлористый углерод и циклогексан) в их структуре по сравнению с октаном и практически полным отсутствием их молекулярной самоассоциации. Следствием более плотной укладки молекул таких растворителей является более высокая эффективность дисперсионных взаимодействий растворителей с парафинами по сравнению с октаном.

Особенности структуры различных растворителей обуславливают наличие у них ряда важных свойств [1]. К настоящему времени разработан метод сравнительной оценки энергетической прочности пространственной структуры сильнополярных органических жидкостей, основанный на данных о распределении метиленовой группы в системах *n*-октан—полярная жидкость [1]. С другой стороны, большинство органических растворителей не образует расслаивающихся экстракционных систем с алифатическими углеводородами. Вместе с тем очевидно, что растворители различной природы и полярности, смешивающиеся с алифатическими углеводородами, должны существенно различаться по энергетической прочности их структур. На эту мысль наталкивает ряд имеющихся в литературе фактов. В частности, величины инкрементов метиленовой группы в системах октан—вода и октанол—вода равны 0,61 и 0,52 соответственно [1, 2]. Это обусловлено, по всей вероятности, наличием у практически нерастворимого в воде октанола слабо выраженной пространственной сетки водородных связей. Еще меньшие величины I_{CH_2} имеют место для систем с более полярной, чем октанол, органической фазой, растворяющей большие количества воды [3]. Известно также, что растворимости высших парафинов в различных растворителях также сильно различаются, что используется для депарафинизации высококипящих нефтяных фракций [4]. Очевидно, что различия в растворимости парафинов могут быть обусловлены как не-

одинаковой эффективностью дисперсионных взаимодействий парафинов с растворителями, так и существованием разной по силе молекулярной самоассоциации растворителей по типу пространственной структуры. Цель настоящего сообщения — на основе данных о растворимости модельных высокомолекулярных парафинов в растворителях различной природы провести сравнительную характеристику энергетической прочности пространственной структуры растворителей и эффективности их дисперсионных взаимодействий с метиленовыми группами парафинов. Это, вероятно, будет способствовать более глубокому пониманию природы дисперсионных и сольвофобных взаимодействий в жидкой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При температуре 293 ± 1 К определены растворимости модельных алифатических углеводородов *n*-тетракозана $C_{24}H_{50}$ и *n*-дотриаконтана $C_{32}H_{66}$, ограниченно растворимых в органических растворителях различной природы. Растворимости указанных веществ определялись двумя способами. Для легкокипящих растворителей ($t_{\text{кип}}^{\text{TM}} 100$ °С) их определяли путем осторожного испарения определенного объема насыщенного раствора углеводорода с последующим взвешиванием остатка. Для высококипящих растворителей измеряли объем растворителя, необходимый для полного растворения точной навески (0,01—0,1 г) углеводорода. На основании данных о растворимости (S) были рассчитаны инкременты метиленовой группы в гипотетических системах *n*-октан—органический растворитель. Они характеризовали собой свободные энергии переноса метиленовой группы из растворителя в *n*-октан:

$$I_{CH_2} = (\lg S_{\text{окт}} - \lg S_{\text{раств}})/25, \quad (1)$$

$$I_{CH_2} = (\lg S_{\text{окт}} - \lg S_{\text{раств}})/33, \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = -2,3RTI_{CH_2}, \quad (3)$$

где 25 и 33 — числа метиленовых групп в молекулах изученных углеводородов с учетом концевых атомов водорода в их молекулах [5]. Дотриаконтан, значительно менее растворимый в органических растворителях, чем тетракозан, использовался для определения I_{CH_2} наименее полярных растворителей. С ростом полярности растворителей растворимость дотриаконтана падала до очень малых и трудноопределяемых величин, поэтому для наиболее полярных растворителей использовали тетракозан, растворимый в них в гораздо большей степени. Близость или практическое совпадение величин I_{CH_2} (см. ниже), определенных из данных об S различных углеводородов, является косвенным подтверждением корректности процедуры определения величин инкрементов метиленовой группы. Величины погрешности в S не превышали $\pm 10\%$, а в величинах I_{CH_2} и $\Delta G_{CH_2}^0$ — 0,001—0,002 и 1,3—3,0 кал/моль соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим полученные результаты. Видно, что растворимости изученных углеводородов (табл. 1) и соответственно величины инкрементов метиленовой группы (табл. 2) меняются в достаточно широких пределах. Уменьшение растворимости с ростом полярности растворителя мы связываем с усилением его молекулярной самоассоциации, т.е. с образованием структуры пространственного типа. При фиксированном размере углеводородного радикала растворителя по величине

Т а б л и ц а 1

Растворимости *n*-дотриаконтана (I) и *n*-тетракозана (II) в органических растворителях (г/л раствора)

Растворитель	I	II	Растворитель	I	II
<i>n</i> -Октан	7,0	97,8	1-Бутанол	–	2,6
<i>n</i> -Пентан	7,5	111	1-Пентанол	–	3,7
<i>n</i> -Гексадекан	4,4	–	1-Гексанол	–	4,4
Изооктан	4,2	–	1-Октанол	0,5	6,2
Циклогексан	17,3	–	1-Деканол	–	10,9
Циклогексен	–	153	Диэтиловый эфир	3,8	–
Бензол	7,2	–	Дигексильный эфир	–	45,6
Толуол	8,3	–	Тетрагидрофуран	7,1	–
Стирол	5,3	–	Фенетол	–	21,9
Фенилацетилен	1,1	20,3	Ацетон	–	0,88
α -Метилнафталин	1,3	22,7	Метилэтилкетон	–	4,3
Тетрахлорметан	22,0	–	Метилбутилкетон	–	11,0
Хлороформ	10,5	–	Метилгексилкетон	0,7	16,7
Метиленхлорид	2,0	–	Ацетофенон	–	2,5
Тетрахлорэтан	–	21,9	Этилацетат	–	3,8
Бутилхлорид	–	123,5	Амилацетат	0,8	18,8
Бутилбромид	–	99,2	Дибутилфталат	–	2,1
Бутилиодид	6,7	–	Трибутилфосфат	–	3,7
Этилиодид	8,5	–	Бензальдегид	–	3,6
Метилиодид	5,7	–	Уксусная кислота	–	1,0
Метиленбромид	1,3	–	Изобутиламин	–	24,4
1,2-Дибромэтан	–	9,6	Пиперидин	3,6	–
<i>n</i> -Дихлорбензол	–	65,5	Триэтиламин	–	106,9
Бромбензол	–	38,4	Пиридин	–	5,5
Иодбензол	–	31,6	Бензонитрил	–	3,5
Метанол	–	0,17	Нитробензол	–	2,6
Этанол	–	1,2	Диэтилсульфид	–	94,6
1-Пропанол	–	2,1	Диоктилдисульфид	–	28,8
2-Пропанол	–	1,5			

нам I_{CH_2} может быть составлен ряд растворителей, симбатный полярности их функциональных групп или их способности к образованию водородных связей. То же самое относится к концентрации полярных функциональных групп в единице объема растворителя. Аналогичное явление было обнаружено в работе [1] для сильнополярных растворителей, не смешивающихся с октаном. Рисунок иллюстрирует влияние концентрации полярных групп и их природы на величину инкремента метиленовой группы. В частности, видно, что спирты в большей степени, чем кетоны, склонны к самоассоциации с образованием структуры пространственного типа. Более того, структура спиртов более резистентна к размеру углеводородного радикала растворителя.

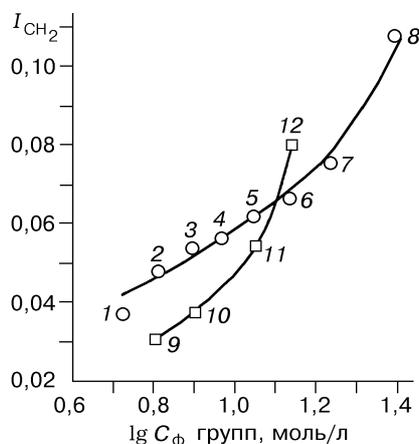
Вместе с тем неполярные и малополярные растворители обнаруживают ряд

Т а б л и ц а 2

Величины I_{CH_2} в системах *n*-октан—органические растворители (I) и соответствующие им свободные энергии переноса метиленовой группы из растворителя в *n*-октан (II) (кал/моль)

Растворитель	I	II	Растворитель	I	II
<i>n</i> -Октан	0,00	0,0	1-Бутанол	0,062	-84,8
<i>n</i> -Пентан	-0,002	2,6	1-Пентанол	0,056	-76,5
<i>n</i> -Гексадекан	0,006	-8,3	1-Гексанол	0,053	-72,5
Изооктан	0,007	-9,1	1-Октанол	0,047	-64,3
Циклогексан	-0,012	16,2	1-Деканол	0,037	-50,8
Циклогексен	-0,0085	11,6	Диэтиловый эфир	0,008	-10,9
Бензол	0,00	0,0	Дигексиловый эфир	0,0125	-17,0
Толуол	-0,002	3,0	Тетрагидрофуран	0,00	0,0
Стирол	0,004	-5,0	Фенетол	0,026	-35,0
Фенилацетилен	0,0255	-34,7	Ацетон	0,081	-110,4
α -Метилнафталин	0,0235	-31,8	Метилэтилкетон	0,0535	-72,9
Тетрахлорметан	-0,015	20,6	Метилбутилкетон	0,037	-50,7
Хлороформ	-0,005	7,2	Метилгексилкетон	0,030	-40,9
Метиленхлорид	0,0165	-22,5	Ацетофенон	0,063	-85,8
Тетрахлорэтан	0,025	-34,5	Этилацетат	0,056	-75,9
Бутилхлорид	-0,005	6,5	Амилацетат	0,028	-38,4
Бутилбромид	0,00	0,0	Дибутилфталат	0,066	-89,9
Бутилиодид	0,00	0,0	Трибутилфосфат	0,056	-76,5
Этилиодид	-0,003	3,5	Бензальдегид	0,057	-77,1
Метилиодид	0,003	-3,6	Уксусная кислота	0,079	-107,5
Метиленбромид	0,022	-30,2	Изобутиламин	0,023	-31,9
1,2-Дибромэтан	0,0415	-56,5	Пиперидин	0,009	-12,0
<i>n</i> -Дихролбензол	0,006	-8,4	Триэтиламин	0,00	0,0
Бромбензол	0,0155	-21,1	Пиридин	0,049	-67,1
Иодбензол	0,019	-25,7	Бензонитрил	0,057	-77,8
Метанол	0,108	-149,4	Нитробензол	0,062	-84,8
Этанол	0,076	-103,5	Диэтилсульфид	0,00	0,0
1-Пропанол	0,066	-89,9	Диоктилдисульфид	0,0205	-27,9
2-Пропанол	0,072	-97,8			

необычных и неожиданных свойств. Во-первых, *n*-октан и парафиновые углеводороды — не лучшие растворители для изученных веществ. Для хлороформа, циклогексана и особенно четыреххлористого углерода величина инкремента метиленовой группы всегда положительная для расслаивающихся систем, имеет значимо отличные от нуля отрицательные значения. Это явление может быть объяснено большей эффективностью дисперсионных взаимодействий углеводородов с указанными растворителями по сравнению с октаном, поскольку специфические сольватационные взаимодействия в данном случае отсутствуют. Более высокая эффективность дисперсионных взаимодействий углеводородов с этими растворителями объясняется, по-видимому, более плотной "укладкой" молекул упомянутых раст-



Зависимости инкрементов метиленовой группы от логарифма молярной концентрации функциональных групп нормальных спиртов и кетон-ов различных молекулярных масс:

1 — деканол; 2 — октанол; 3 — гексанол; 4 — пентанол; 5 — бутанол; 6 — пропанол; 7 — этанол; 8 — ме-танол; 9 — метилгексилкетон; 10 — метилбутилкетон;

11 — метилэтилкетон; 12 — ацетон

ворителей в силу высокой симметрии их молекул и меньшим объемом пустот в их структуре по сравнению с парафинами линейного строения. Влияние фактора пустот на эффективность дисперсионных взаимодей-

действий очень хорошо заметно на примере изооктана, растворяющего изученные вещества значительно хуже, чем октан.

Следует отметить, что в растворителях более полярных, чем алифатические углеводороды, величина растворимости определяется наложением двух противоположно направленных факторов: эффективности дисперсионных взаимодействий растворителя с углеводородами и типа молекулярной самоассоциации растворителя. Это хорошо прослеживается при переходе от четыреххлористого углерода к хлороформу и особенно метилхлориду, а также от циклогексана к бензолу и α -метилнафталину. Скачкообразное уменьшение растворимости при переходе от хлороформа к хлористому метилу и тетрахлорэтану и от бензола к α -метилнафталину не может быть объяснено существенным увеличением полярности или резким изменением природы растворителя. В этом случае единственно правильной причиной наблюдаемых явлений служит возможность образования структуры пространственного типа. Это подтверждается наибольшей "полифункциональностью" хлористого метилена, тетрахлорэтана и α -метилнафталина из-за наличия в их молекулах множества центров, способных к сольватации и, как следствие, возможности их самоассоциации по типу пространственной структуры.

Следует отметить, что обнаруженные в этой работе существенные различия растворимости обусловлены большим количеством метиленовых групп в молекулах изученных парафинов, а предложенный ранее [1] метод сравнительной оценки структурных и дисперсионных эффектов на одну метиленовую группу является и здесь эффективным и корректным. Легко видеть, что основой для определения малых по абсолютной величине инкрементов метиленовой группы не могут служить данные об экстракции в системах октан—вода и органические растворители—вода, поскольку вещества, характеризующиеся доступными экспериментальному определению величинами констант распределения в данных системах, должны содержать сравнительно небольшие числа углеродных атомов. В этом случае эффект влияния растворителя на величину инкремента метиленовой группы в большинстве случаев практически незаметен.

Таким образом, даже неполярные и малополярные органические жидкости имеют характерные особенности структуры, проявляющиеся в существенных различиях растворимости в них неполярных высокомолекулярных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лецев С.М., Рахманько Е.М.* // Журн. структур. химии. – 1990. – **30**, № 6. – С. 136 – 138.
2. *Leo A., Hansch C., Elkins D.* // Chem. Rev. – 1971. – **71**, N 6. – P. 525 – 616.
3. *Davis S.S.* // Sep. Sci. – 1975. – **10**, N 1. – P. 1.
4. *Химическая энциклопедия.* – М.: Советская энциклопедия, 1990. – № 2. – С. 33 – 34.
5. *Лецев С.М., Онищук В.И.* // Журн. прикл. химии. – 1989. – **61**, № 8. – С. 1796 – 1800.

*Белорусский государственный университет
пр. Ф. Скарины, 4
Минск 220050
Беларусь
E-mail: les@nsys.minsk.by*

*Статья поступила
13 мая 1998 г.*
