

УДК 665.592[575.4+574.12]

ХИМИЯ

Академик АН Туркменской ССР С. Р. СЕРГИЕНКО,
А. А. ОВЕЗОВ, А. АЙДОГДЫЕВ

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С КАРБАМИДОМ

Комплексообразование органических соединений с карбамидом получило за последнее время широкое применение не только в лабораторной практике, но и в промышленности, как метод выделения из многокомпонентных углеводородных смесей неразветвленных структур. Однако, несмотря на большое число научных и патентных публикаций, до настоящего времени не имеется достаточно надежных данных о количественных зависимостях между строением углеводородов и их комплексообразующей способностью с карбамидом. Неясны пределы избирательности этой реакции и потенциальные ее возможности для выделения и анализа неразветвленных парафинов из сложных углеводородных смесей. Особенно это относится к высококипящим нефтяным фракциям.

В настоящем сообщении приводятся данные, полученные нами при изучении комплексообразования с карбамидом предельных индивидуальных

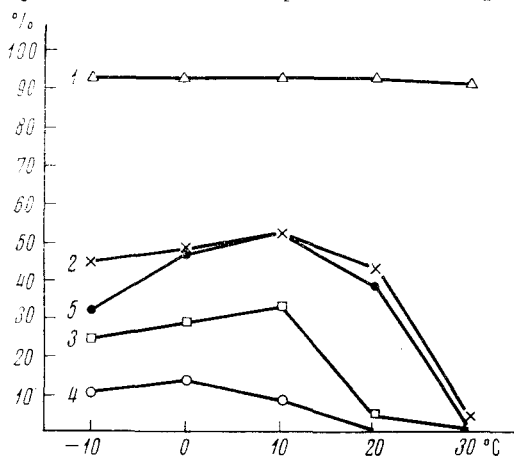


Рис. 1. Влияние температуры на комплексообразование изомеров тетрадекана с карбамидом: 1 — *n*-тетрадекан; 2 — 2-метилтридекан; 3 — 3-метилтридекан; 4 — 4-метилтридекан; 5 — 1-диплопентил-*n*-нонан

углеводородов C_{14} — изомеров и аналогов тетрадекана. Выяснено влияние положения заместителя в цепи на примерах моно- и дизамещенных изомеров тетрадекана, а также влияние пента- и гексаметиленового кольца в конце неразветвленной цепи. В серии предварительных опытов были найдены оптимальные условия проведения реакции комплексообразования, а именно: соотношение углеводород : растворитель (петролейный эфир, выкипающий в пределах $40-70^\circ$) 1 : 10; соотношение углеводород : карбамид 1 : 5; акти- ватор (метилловый спирт) в количестве 20% от веса карбамида; продолжительность опыта — 1 час. Температура опытов по карбамидной обработке тетрадеканов варьировалась в широком

интервале, от -10 до $+30^\circ$. При этих условиях и были проведены все опыты по взаимодействию углеводородов с карбамидом. Как видно из рис. 1, температура процесса оказывает существенное влияние на выход кристаллического комплекса с карбамидом всех исследованных изомеров тетрадекана, способных к комплексообразованию, за исключением *n*-тетрадекана.

Максимальные выходы во всех случаях, кроме 4-метилтридекана, были получены при температуре $+10^\circ$. Лишь 4-метилтридекан, единственный из испытанных углеводородов, давал максимальный выход кристаллического

комплекса с карбамидом при 0°. Правда, даже при этой температуре выход кристаллического комплекса составил лишь 13,6%.

В сравнительно широком интервале температур от +10 до -10° комплексообразование этого углеводорода менялось мало (выход комплекса колебался в пределах 9,6—13,6%). *n*-Тетрадекан почти количественно вступает в комплексообразование с карбамидом (выход 93%) в широкой области температур, от -10 до +20°. При повышении температуры до 30°, выход комплекса заметно снижается, что свидетельствует о начале сдвига равновесия в сторону распада комплекса.

Таблица 1

Склонность индивидуальных углеводородов к комплексообразованию

Углеводород	Структурная формула	Карбамидный комплекс	
		выход, %	температура разложения *, °C
<i>n</i> -Тетрадекан	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC</chem>	93,5	95
1-Метилтридекан	<chem>CCCCCCCCCCCCCCC(C)C</chem>	52,8	70,5
3-Метилтридекан	<chem>CCCC(C)CCCCCCCCCCC</chem>	32,8	62
4-Метилтридекан	<chem>CCCC(C)CCCCCCCCCCC</chem>	13,6	—
2,4-Диметилдодекан	<chem>CCCC(C)CC(C)CCCCCCCC</chem>	Не обр.	—
3-Этилдодекан	<chem>CCCC(C)CCCCCCCCCCC</chem>	Не обр.	—
1-Циклопентил- <i>n</i> -нонан	<chem>C1CCCC1CCCCCCCC</chem>	52,0	73,5
1-Циклогексил- <i>n</i> -октан	<chem>C1CCCCC1CCCCCCC</chem>	Не обр.	—

* Определение температуры разложения производилось на дериватографе при одинаковых условиях: температура шкалы = 150°, скорость подъема температуры — 4°/мин., чувствительность ДТА — 1+2.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что монометилзамещенные изомеры тетрадекана характеризуются значительно более низкой склонностью к комплексообразованию с карбамидом, чем *n*-тетрадекан, причем склонность эта тем ниже, чем дальше метильная группа сдвинута от конца прямой углеродной цепочки к центру. 4-Метилтридекан, в прямой углеродной цепи которого после разветвления содержится 9 С-атомов, стоит на грани образующих и не образующих комплекс с карбамидом монометилзамещенных изомеров тетрадекана. 3-Этилдодекан, в отличие от 4-метилзамещенного изомера тетрадекана, не образует кристаллического комплекса с карбамидом, хотя в прямой углеродной цепи его после разветвления, как и у последнего, содержится 9 С-атомов. Между тем, его структурный аналог — 1-циклопентил-*n*-нонан проявляет достаточно высокую склонность к комплексообразованию с карбамидом (выход комплекса 52%). По-видимому, наличие на конце прямой углеводородной цепи двух симметрично расположенных этильных групп создает пространственное затруднение комплексообразованию. Не образует комплекса с карбамидом и 1-циклогексил-*n*-октан, неразветвленная цепочка которого содержит только 8 С-атомов. Из приведенных данных следует, что склонность

к комплексообразованию проявляют те разветвленные парафиновые и парафиноциклопарафиновые углеводороды, в прямой углеродной цепи которых содержится не менее 9 С-атомов.

Определение температуры разложения комплексов показало, что чем сильнее выражена у углеводородов склонность к комплексообразованию с карбамидом, тем выше термостабильность их карбамидных комплексов, т. е. тем выше температура разложения последних.

Институт химии
Академии наук ТуркмССР
Ашхабад

Поступило
24 III 1975