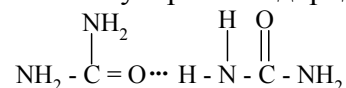


слотой (2, 4,6-тринитрофенолом). Пикратным методом из ароматической части фракций 200-300 °С был выделен нафталин и ряд его гомологов. Комплексы образуются при нагревании и выделяются вымораживанием, причем обработку ароматической фракции пикриновой кислотой для повышения степени извлечения нафталиновых углеводов повторяют несколько раз, пока не начинает вымораживаться чистая пикриновая кислота. После перекристаллизации пикратов их разлагают обработкой эфирных растворов 2-3 %-м водным раствором щелочи.

Комплексообразование углеводов с карбамидом и тиокарбамидом. Комплексы углеводов с карбамидом (мочевинной) и тиокарбамидом (тиомочевинной) относятся к аддуктам туннельного типа. В 1940 г. немецкий исследователь М. Ф. Бенген установил, что алифатические соединения с линейной структурой молекул, в частности н-алканы, содержащие шесть и более атомов углерода, образуют кристаллические комплексы с карбамидом. Разветвленные алканы, циклоалканы и арены, как правило, не способны к комплексообразованию с карбамидом.

Карбамид — сильно ассоциированное соединение из-за образования межмолекулярных водородных связей:



Как показали рентгеноструктурные исследования, карбамид имеет тетрагональную кристаллическую решётку, которая при образовании комплекса изменяется на гексагональную. Структура комплекса характеризуется расположением ассоциированных молекул карбамида по спирали на гранях правильных шестигранных призм. Элементарная ячейка состоит из шести молекул карбамида, находящихся на расстоянии 0,37 нм друг от друга. Внутри спирали образуется канал гексагональной формы эффективным диаметром 0,525 нм. Поперечное сечение молекул н-алканов составляет около 0,42 нм, поэтому они хорошо вписываются в канал и удерживаются в нем за счёт сил

Ван-дер-Ваальса. Молекулы разветвлённых алканов, циклоалканов и аренов имеют критические диаметры, превышающие эффективный диаметр канала, и поэтому, как правило, не способны образовать аддукты с карбамидом.

Стабильность комплексов возрастает с удлинением цепи н-алкана. Так, температура разложения комплекса н-гексана с карбамидом 38 °С, энтальпия разложения комплекса 21 кДж/моль, а для н-додекана — соответственно, 90,9 °С и 54 кДж/моль. Образование аддукта с пентаном и н-алканами с С<5 энергетически невыгодно, и при комнатной температуре и атмосферном давлении выделить соответствующие комплексы не удается.

Аддукты с карбамидом способны образовывать не только н-алканы, но и углеводороды других классов, молекулы которых имеют достаточно длинный алкильный неразветвленный заместитель. Так, если метильная группа находится в положении 2,3,4 или 5 молекулы монометилалкана, то для возможности образования аддукта в линейном участке цепи должно содержаться не менее, соответственно, 11, 14, 15 или 16 углеродных атомов. Циклические углеводороды также способны к образованию комплексов, если боковая цепь линейного строения содержит не менее 18 углеродных атомов. По этой причине селективность выделения н-алканов карбамидным методом снижается с повышением пределов кипения нефтяной фракции, и наиболее эффективна карбамидная депарафинизация сырья с концом кипения ≤350 °С.

Комплексы с тиокарбамидом NH₂C(S)NH₂ также относятся к соединениям включения туннельного типа. Водородные связи с участием атома серы менее стабильны, чем в случае карбамида, расстояние между молекулами тиокарбамида, соответственно, увеличивается и образуется канал с большим диаметром (0,6-0,7 нм по данным различных авторов). Поэтому в качестве молекул «гостя» могут выступать алканы изостроения, циклоалканы, некоторые арены. К ним относятся углеводороды изопреноидного