

<https://doi.org/10.3176/chem.1981.1.12>

УДК 543.544.45 : 541.12 : 547.31

Кай КУНИНГАС, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

СВЯЗЬ МЕЖДУ ИНДЕКСАМИ УДЕРЖИВАНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ *n*-АЛКЕНОВ И *n*-АЛКИНОВ

Kai KUNINGAS, Silvia RANG, O. EISEN. *n*-ALKEENIDE JA *n*-ALKÜÜNIDE RETENTSIIOONIINDEKSITE JA FÜSİKALIS-KEEMILISTE OMADUSTE VAHELISE SEOS

Kai KUNINGAS, Silvia RANG, O. EISEN. THE RELATION BETWEEN RETENTION INDICES AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF *n*-ALKENES AND *n*-ALKYNES

Исследованием корреляций между индексами удерживания I [$1-3$] и некоторыми физико-химическими свойствами *n*-алкенов и *n*-алкинов C_6-C_{14} (молекулярной рефракцией R_D^{20} , плотностью d_4^{20} , и показателями преломления n_D^{20} [$4-6$]), установлено, что величины R_D^{20} и I связаны между собой линейной зависимостью согласно уравнению

$$I = a + bR_D^{20}, \quad (1)$$

где a и b — константы.

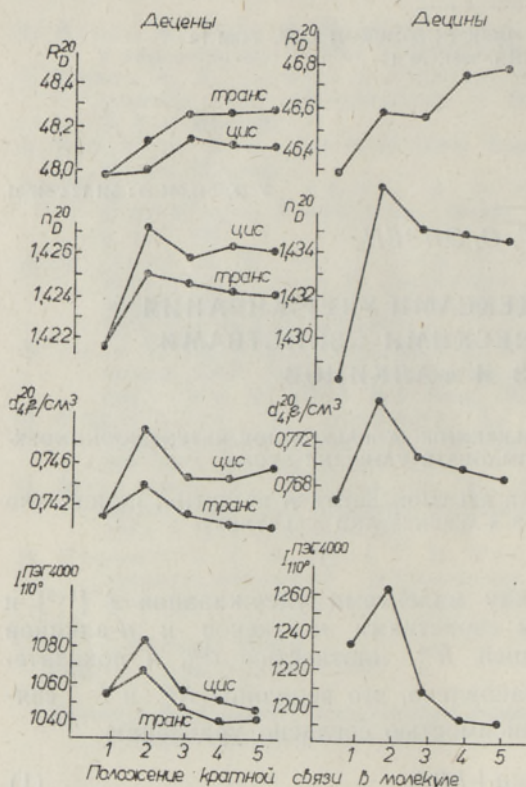
В таблице приведены рассчитанные методом наименьших квадратов на ЭВМ 1010В значения констант a и b для некоторых *n*-алкенов и *n*-алкинов на четырех различных жидких фазах.

В то же время не обнаружено линейной зависимости ни между величинами I и n_D^{20} , ни между величинами I и d_4^{20} .

В характере изменения индексов удерживания изученных соединений, с одной стороны, и их молекулярных рефракций, показателей преломления и плотностей, с другой, в зависимости от положения кратной связи в молекуле наблюдается аналогия (рисунок). Наивысшими значениями этих характеристик обладают 2-изомеры (исключая молекулярную рефракцию), наименьшими — 1-изомеры. Чем выше суммарная полярность молекул, тем выше указанные свойства. Из рисунка

Значения коэффициентов уравнения (1) для ряда углеводородов при 110° С

Угле- водороды	Сквалан		Апезон L		Полифениловый эфир		Полиэтиленгли- коль 4000	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
1-Алкены	-55,73	21,61	-48,40	21,57	-14,61	21,55	16,23	21,57
транс-2-Алкены	-39,57	21,49	-34,07	21,46	39,86	21,43	29,14	21,50
цис-2-Алкены	-33,20	21,53	-28,62	21,58	13,51	21,44	49,50	21,47
транс-3-Алкены	-46,10	21,35	-39,56	21,24	-6,86	21,32	25,11	21,14
цис-3-Алкены	-37,57	21,25	-31,30	21,23	1,43	21,23	38,50	21,09
1-Алкины	-17,16	21,62	-2,96	21,56	104,60	21,56	216,62	21,97
2-Алкины	31,99	21,67	47,87	21,55	158,91	21,71	253,82	21,69
3-Алкины	0,59	21,74	3,09	21,81	117,98	21,76	197,29	21,68



Зависимость значений молекулярной рефракции R_D^{20} , показателей преломления n_D^{20} , плотностей d_4^{20} и индексов удерживания I (полиэтиленгликоль 4000 — ПЭГ 4000) от положения кратной связи в молекуле.

видно, что у соединений изученных гомологических рядов значения n_D^{20} и d_4^{20} , как и I , уменьшаются в порядке n -алкины > $цис$ -алкены > $транс$ -алкены.

Известно, что молекулярная рефракция является приближенной мерой оценки электронной поляризуемости молекул, которая, в свою очередь, характеризует роль дисперсионных сил при взаимодействии сорбата с сорбентом. Самое низкое значение R_D^{20} характерно для 1-изомера данного n -алкена, несколько выше — для $цис$ -2-изомера. Среди n -алкенов с одинаковым

положением двойной связи молекулярная рефракция у $транс$ -изомера всегда выше, чем у $цис$ -изомера. В группе изученных соединений наименьшими значениями R_D^{20} обладают n -алкины. Значит, величины R_D^{20} , а следовательно, и поляризуемость уменьшаются в одном и том же порядке: $транс$ -алкен > $цис$ -алкен > n -алкин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rang, S., Kuningas, K., Orav, A., Eisen, O. Capillary gas chromatography of n -alkynes. 1. Retention indices. — J. Chromatogr., 1976, v. 119, p. 451—460.
2. Rang, S., Kuningas, K., Orav, A., Eisen, O. Capillary gas chromatography of C_6 — C_{14} n -alkenes on polyphenylether and polyethylene glycol 4000. — Chromatographia, 1977, v. 10, N 2, p. 55—64.
3. Eisen, O., Orav, A., Rang, S. Identification of normal alkenes, cyclopentenes and cyclohexenes by capillary gas chromatography. — Chromatographia, 1972, v. 5, N 11, p. 229—239.
4. Эльвельт А. Исследование физико-химических свойств изомеров положения связи и конфигурации нормальных алкенов. Канд. дис. Таллин, 1977.
5. Эльвельт А., Эйзен О. О физико-химических характеристиках изомерных n -деценов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, т. 27, № 1, с. 54—56.
6. Эльвельт А., Отса Э., Эйзен О. Физико-химические характеристики изомерных n -октинов и n -нонинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 287—289.