

<https://doi.org/10.3176/chem.1982.1.08>

УДК 541.11

М. КУУС, Л. КУДРЯВЦЕВА, Хелле КИРСС

ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ ИЗОМЕРОВ *n*-ОКТЕНА С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

(Представил О. Эйзен)

В нашей работе [1] были определены энтальпии смешения $\Delta H_{см}$ изомеров нормального октена с *n*-октаном и установлено, что их величина зависит от положения двойной связи в молекуле изомера и ее конфигурации. Значения $\Delta H_{см}$ эквимольных смесей названных компонентов, измеренные при 298,2 К, изменяются в пределах от 66 Дж·моль⁻¹ (для смеси с *цис*-4-октеном) до 41 Дж·моль⁻¹ (для смеси с *транс*-2-октеном). В настоящем сообщении мы приводим результаты экспериментального исследования концентрационной зависимости энтальпий смешения изомеров *n*-октенов с компонентами, молекулы которых в отличие от молекул *n*-октана обладают явными электроноакцепторными или электронодонорными свойствами. Задача этой работы заключалась в том, чтобы на основании калориметрических данных попытаться оценить донорно-акцепторные свойства самих позиционных и конфигурационных изомеров *n*-алкенов. В качестве вторых компонентов нами были избраны четыреххлористый углерод и дибутиловый эфир. Помимо этого были измерены энтальпии смешения некоторых изомеров *n*-октена с бензолом и толуолом и энтальпии смешения четыреххлористого углерода и дибутилового эфира с *n*-октаном.

Энтальпии смешения измерены в микрокалориметре ДАК-1-1 при температуре 298,2 К с относительной погрешностью 1,5—2%. Конструкция ячейки для смешения проб описана в [2]. Надежность работы калориметра проверена измерениями $\Delta H_{см}$ в системах бензол—толуол и четыреххлористый углерод—бензол при температуре 298,2 К. Полученные значения согласуются с данными [3, 4] в пределах 1%. *транс*-(2,3,4)-Октены получены путем селективного гидрирования соответствующих *n*-октинов в жидком аммиаке с добавлением металлического натрия [5]. *цис*-Октены синтезированы в присутствии катализатора — никельборида [6]. Синтез *n*-алкинов описан в [7].

n-Октены были очищены ректификацией и методом препаративной газовой хроматографии в приборе ПГК-9. В качестве жидкой фазы для очистки *транс*-октенов использовали аьезон *L* и полиэтиленгликоль 4000, для очистки *цис*-октенов — смесь 1,6-гександиола с AgNO₃ и для очистки 1-октена — 1,2,3-*трис*-(2-цианэтоксид)-пропан. Жидкая фаза составляла 20% массы твердого носителя — хроматона NAW. Остальные вещества очищены ректификацией в колонке с тефлоновым щеточным ротором эффективностью 50 ТТ.

Чистота веществ, проверенная методом капиллярной хроматографии в приборе «Хром-41», была не менее 99,8 масс.% [1]. Все измерения выполнены со свежечищенными образцами. Экспериментальные данные об энтальпиях смешения приведены в таблице, где x_1 — молярная доля первого компонента системы. Из данных, приведенных в таблице, видно, что величина энтальпии смешения изомеров *n*-октена с названными

Энтальпия смешения компонентов в изученных системах,
Дж. (моль смеси)⁻¹, при температуре 298,2 К

x_1	$\Delta H_{см}$	x_1	$\Delta H_{см}$	x_1	$\Delta H_{см}$
<i>n</i> -Октан — CCl ₄		<i>транс</i> -4-Октен — CCl ₄		0,450	21,6
0,451	320,8	0,396	93,3	0,507	20,1
<i>цис</i> -2-Октен — CCl ₄		0,482	92,7	0,582	22,7
0,123	29,3	0,502	90,1	0,717	21,2
0,222	30,0	<i>n</i> -Октан — дибутиловый эфир		0,728	20,6
0,380	25,4	0,087	44,1	0,812	10,7
0,395	20,9	0,270	109,2	0,824	9,9
0,400	20,8	0,403	131,9	<i>l</i> -Октен — толуол	
0,527	11,7	0,433	137,7	0,096	124
0,718	-3,1	0,447	139,2	0,215	194
0,795	-6,1	0,464	140,2	0,330	289
0,836	-2,7	0,502	143,1	0,405	309
<i>цис</i> -3-Октен — CCl ₄		0,541	141,2	0,465	302
0,053	17,9	0,545	141,4	0,482	316
0,170	37,9	0,563	143,4	0,498	307
0,193	48,6	0,602	140,3	0,619	280
0,278	53,1	0,614	129,8	0,636	289
0,475	51,1	0,746	109,4	0,674	221
0,500	49,1	0,858	73,2	0,687	216
0,602	37,1	<i>l</i> -Октен — дибутиловый эфир		0,826	150
0,626	36,7	0,163	5,4	<i>транс</i> -3-Октен — толуол	
0,777	10,0	0,278	7,0	0,184	233
0,825	14,8	0,438	9,8	0,313	289
<i>транс</i> -2-Октен — CCl ₄		0,503	10,4	0,508	294
0,068	59,5	0,511	11,6	0,690	248
0,115	69,5	0,523	9,6	<i>транс</i> -4-Октен — толуол	
0,229	84,5	0,560	9,7	0,324	296
0,266	87,2	0,578	10,4	0,475	344
0,268	84,3	0,595	9,9	<i>l</i> -Октен — бензол	
0,366	93,6	0,597	9,7	0,428	680
0,379	97,9	0,765	8,4	0,464	625
0,458	91,1	0,862	6,2	0,472	624
0,463	88,3	0,878	5,9	<i>цис</i> -3-Октен — бензол	
0,480	87,0	<i>цис</i> -2-Октен — дибутиловый эфир		0,275	574
0,501	86,3	0,513	1,3	<i>транс</i> -3-Октен — бензол	
0,553	84,3	<i>цис</i> -4-Октен — дибутиловый эфир		0,244	578
0,609	72,4	0,499	16,0	0,442	673
0,701	50,2	<i>транс</i> -3-Октен — дибутиловый эфир		0,477	674
0,850	31,9	0,193	11,1	0,497	668
0,890	21,0	0,334	14,4	0,604	599
<i>транс</i> -3-Октен — CCl ₄		0,362	19,2		
0,170	59,8	0,402	18,4		
0,323	80,3				
0,450	79,2				
0,452	78,3				
0,463	71,5				
0,490	74,3				
0,535	62,1				
0,638	49,9				
0,772	30,5				

выше веществами зависит от положения двойной связи в молекуле изомера *n*-октена и ее конфигурации. Если представить, что суммарный тепловой эффект смешения состоит из эндотермического эффекта разбавления и разрушения первичной структуры каждой из смешиваемых жидкостей и экзотермического эффекта их межмолекулярного взаимодействия, то нетрудно заметить, что в смесях четыреххлористого угле-

рода с *цис*-октенами взаимодействие сильнее, чем в смесях с *транс*-октенами. Четыреххлористый углерод обладает хорошо выраженной электроакцепторной способностью и поэтому значения энтальпий смешения его с изомерами *n*-октена характеризуют электронодонорные свойства последних, обусловленные наличием в их молекулах системы π -электронов. Большой экзотермический вклад в суммарный эффект смешения с *цис*-октенами можно объяснить, видимо, их менее экранированными π -электронами. Согласно полученным данным, наиболее слабо донорные свойства выражены у 1-октена.

С учетом значений энтальпий смешения четыреххлористого углерода и дибутилового эфира с октаном из сравнения данных, приведенных в таблице, следует, что межмолекулярное взаимодействие в смесях изомеров *n*-октенов с четыреххлористым углеродом более интенсивно, чем в смесях с дибутиловым эфиром.

Дибутиловый эфир характеризуется электронодонорными свойствами и поэтому в смеси с ним изомеры *n*-алкенов проявляют некоторую акцепторную способность. Молекулярное соединение (комплекс) может возникнуть за счет n - π взаимодействия между электронной парой атома кислорода эфира и двойной связью *n*-октена. Большой экзотермический вклад в суммарный тепловой эффект смешения дибутилового эфира с *цис*-октеном, чем с *транс*-октенами можно объяснить стерическим фактором. Более выраженными акцепторными способностями, чем *транс*-октены, обладает также 1-октен.

Смешение изомеров *n*-октена с бензолом и толуолом происходит со значительным поглощением тепла. Благодаря наличию π -электронной системы ароматические углеводороды и *n*-алкены характеризуются близкой донорно-акцепторной способностью. Меньшая эндотермичность смешения *n*-октенов с толуолом объясняется, видимо, усилением электроноакцепторных свойств толуола, обусловленным присутствием в его молекуле группы CH_3 , непосредственно связанной с бензольным кольцом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куус М., Кудрявцева Л., Эйзен О. Термодинамические свойства смесей *n*-октана с изомерами *n*-октена. I. Теплоты смешения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 1, с. 25—31.
2. Отса Э. К., Михельсон В. Я., Кудрявцева Л. С. Теплоты смешения в системах *n*-алкан—*n*-алкин-1. — Ж. физ. химии, 1979, т. 53, № 4, с. 899—901.
3. Murakami, S., Lam, V. T., Benson, G. C. The thermodynamic properties of binary aromatic systems. — J. Chem. Thermodynamics, 1969, v. 1, p. 397—407.
4. Stokes, R. H., Marsh, K. N., Tomlins, R. P. An isothermal displacement calorimeter for endothermic enthalpies of mixing. — J. Chem. Thermodynamics, 1969, v. 1, p. 211—221.
5. Asinger, F., Fell, B., Steffan, G. Synthese und physikalische Eigenschaften der Stellungs- und Konfigurationsisomeren *n*-Undecene. — Chem. Ber., 1964, Bd. 97, N 6, S. 1555—1561.
6. Brown, C. A., Ahuja, V. K. Catalytic hydrogenation. VI. The reaction of sodium borohydride with nickel salts in ethanol solution. P-2 nickel, a highly convenient, new, selective hydrogenation catalyst with great sensitivity to substrate structure. — J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 2226—2230.
7. Кудрявцева Л. С., Отса Э. К., Кирсс Х. Х. Энтальпии смешения *n*-алкинов с четыреххлористым углеродом, толуолом и *n*-алканами. — Термодинамика органических соединений, 1981, с. 79—81.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/X 1981

***n*-OKTEENI ISOMEERIDE JA MÖNINGATE ORGAANILISTE ÜHENDITE SEGUNEMISENTALPIAD**

Artiklis on esitatud katseliselt määratud molaarsed liigentalpiad kaksiksüsteemides, mis koosnevad *n*-okteeni isomeerist ja elektronidoonorist või -aktseptorist. Kalorimeetriliste mõõtmiste tulemuste põhjal on püütud välja selgitada molekulidevahelise mõju tugevus uuritud segudes ning hinnata *n*-okteeni isomeeride endi doonori- või aktseptorivõimet.

M. KUUS, L. KUDRYAVTSEVA, Helle KIRSS

ENTHALPIES OF MIXING ISOMERS OF *n*-OCTENE WITH SOME ORGANIC COMPOUNDS

Molar excess enthalpies were measured over the composition range in binary mixtures of isomeric *n*-octenes with some electron-donor and electron-acceptor solvents.

The results of calorimetric measurements are discussed in terms of intermolecular interaction. Attempts have been made to explain electron properties of isomers of *n*-octene.

