

УДК 543.54

Антс ЭРМ\*, Ильмар КИРЬЯНЕН\*, Хиндрек ТАМВЕЛИУС\*

## РАСЧЕТ ВКЛАДОВ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В ИНДЕКС УДЕРЖИВАНИЯ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ 6-ХЛОР-6-МЕТИЛ-2-(Е)-ГЕПТЕНОВ НА ЭВМ

Величина индекса удерживания  $I$  и молекулярная структура вещества связаны между собой, причем  $I$  можно рассматривать как сумму величин инкрементов (вкладов) структурных единиц. Вклад структурного элемента в  $I$  зависит как от его положения в молекуле, т. е. от его окружения, от связей с соседними группами, так и от растворителя (жидкой фазы). На этой основе предложено множество методов вычисления величин  $I$  с использованием ЭВМ, но, как показывает практика анализа углеводородов, всегда наблюдается некоторое расхождение между расчетными и экспериментальными величинами  $I$  [1]. Это в полной мере относится также к соединениям с более сложной структурой.

Ранее нами была показана зависимость величины метильного инкремента  $\Delta I_{(\text{CH}_3)^i}$  в метилзамещенных 6-хлор-6-метил-2(Е)-гептенах от окружения соответствующей группы на неполярной силиконовой фазе OV-101 и на высокополярной — 1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропане (ТСЕР) [2]. Расчет величины  $\Delta I_{(\text{CH}_3)^i}$  был осуществлен на базе сравнительно неполного комплекта экспериментальных данных и некоторых интуитивных допущений.

В настоящей статье сделана попытка рассчитать величины  $\Delta I_{(\text{CH}_3)^i}$  при помощи ЭВМ, используя приведенные в [2] данные.

Для более подробного описания взаимовлияния метильных групп необходимо вычислить величину  $\Delta I_{(\text{CH}_3)^i}$ . Воспользуемся уравнением типа

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_ix_i, \quad (1)$$

где  $y$  — величина  $I$  исследуемого соединения;  $x_1, x_2, \dots, x_i$  — число метильных групп в положении  $i$ ;  $a_0$  — величина  $I$  6-хлор-6-метил-2(Е)-гептена;  $a_1, a_2, \dots, a_i$  — величины  $\Delta I_{(\text{CH}_3)^i}$ .

Значение параметров  $a_i$  ( $i=0, 1, \dots$ ) можно определить методом регрессионного анализа, где критерием оптимального выбора параметров ( $F$ ) является сумма квадратов отклонений между расчетными и экспериментальными величинами  $I$  (метод наименьших квадратов):

$$F = \sum_i (I_{i}^{\text{расч}} - I_{i}^{\text{эксп}})^2. \quad (2)$$

Формальное использование этого метода не всегда дает желаемый результат. Главными трудностями являются ограничения на значения параметров  $a_i$  (вытекающие из их физического смысла), а также недостаточность на некотором этапе экспериментальных данных при уточнении значений параметров модели (1). В таких случаях находят минимальное значение функций  $F$  по аргументам  $a_i$  одним из методов математического программирования [3].

\* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut (Институт химии Академии наук Эстонии). 200108 Tallinn, Akadeemia tee 15. Estonia.



Таблица 1

## Величины метильных инкрементов

Параметр	OV-101			ТСЕР			
	Уравнение		[ <sup>2</sup> ]	Уравнение		[ <sup>2</sup> ]	
	(1')	(3')		(1'')	(3'')		
$a_0$	$I(0)$	955,6	949,1	946,0	1142,2	1151,9	—
$a_1$	$\Delta I(\text{CH}_3)^2$	92,2	93,8	80,0	83,7	105,5	65,0
$a_2$	$\Delta I(\text{CH}_3)^3$	84,4	94,9	96,6	80,8	97,4	84,8
$a_3$	$\Delta I(\text{CH}_3)^4$	31,0	50,7	41,5	18,1	67,2	14,5
$a_4$	$\Delta I(\text{CH}_3)^4$ (в молекуле $(\text{CH}_3)^2$ )	0,5	34,4	8,5	-25,9	59,5	-29,8
$a_5$	$\Delta I(\text{CH}_3)^5$	81,5	98,7	87,4	77,2	118,1	72,6
$a_6$	$\Delta I(\text{CH}_3)^{5'}$	103,4	98,1	92,7	92,3	96,1	86,5
$a_7$	$\Delta I(\text{CH}_3)^{45}$ (метилы, образующие диастереоизомеры)	77,8	88,0	60,2	70,1	96,9	—
$a_8$	$\Delta I(\text{CH}_3)^7$	101,6	109,7	109,7	99,0	95,3	95,4

Таблица 2

## Вклады связей в индекс удерживания

Параметр уравнения	Связь между атомами С—С или С—Н (верхний индекс указывает положение С в цепи)	OV-101		ТСЕР
		Уравнение		
		(3)	(3')	(3'')
$b_0$	свободный параметр	100,89	104,42	137,14
$b_1$	$\text{C}^2-\text{CH}_3$	84,54	78,79	111,88
$b_2$	$\text{C}^2-(\text{CH}_3)_2$	80,51	78,62	88,08
$b_3$	$\text{C}^2-(\text{CH}_3)_2$ ( $\text{CH}_3$ -группа у $\text{C}^4$ )	59,05	68,43	72,14
$b_4$	$\text{C}^3-\text{CH}_3$	80,36	79,71	79,94
$b_5$	$\text{C}^4-\text{CH}_3$ (также $\text{C}^5-\text{CH}_3$ в изоалкенах)	40,90	35,50	49,82
$b_6$	$\text{C}^4-\text{CH}_3$ ( $\text{CH}_3$ -группа у $\text{C}^2$ )	57,91	19,23	42,07
$b_7$	$\text{C}^4-(\text{CH}_3)_3$	39,22	—	—
$b_8$	$\text{C}^4-\text{CH}_3$ и $\text{C}^5-\text{CH}_3$ (метилы в хлоридах, образующие пару диастереомеров)	80,56	72,78	79,50
$b_9$	$\text{C}^5-\text{CH}_3$ (в хлоридах)	84,48	83,49	100,66
$b_{10}$	$\text{C}^5-(\text{CH}_3)_2$ (в хлоридах, рассчитан эффект от второго метила)	81,33	82,88	78,67
$b_{11}$	$\text{C}^7-\text{CH}_3$ (в хлоридах)	94,52	94,54	77,93
$b_{12}$	$\text{C}^{\alpha-1}-\text{CH}_3$ (последняя связь цепи <i>n</i> -алкена)	33,32	—	—
$b_{13}$	$\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (предпоследняя связь цепи <i>n</i> -алкена)	74,55	—	—
$b_{14}$	$\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (в цепи <i>n</i> -алкена)	85,53	—	—
$b_{15}$	$\text{C}^2-\text{C}^3(E)$ (нет разветвления)	94,19	103,15	122,20
$b_{16}$	$\text{C}^2-\text{C}^3$ ( $\text{CH}_3$ -группа у $\text{C}^2$ )	101,22	100,85	118,47
$b_{17}$	$\text{C}^2-\text{C}^3(E)$ ( $\text{CH}_3$ -группа у $\text{C}^3$ (и у $\text{C}^2$ ))	107,47	106,54	123,17
$b_{18}$	$\text{C}^3-\text{C}^4$ (нет разветвления)	119,64	117,40	144,48
$b_{19}$	$\text{C}^3-\text{C}^4$ ( $\text{CH}_3$ -группа (ы) у $\text{C}^3$ , $\text{C}^4$ )	119,78	121,85	137,29
$b_{20}$	$\text{C}^4-\text{C}^5$ (в изоалкенах, $\text{CH}_3$ -группа у $\text{C}^4$ )	80,91	—	—
$b_{21}$	$\text{C}^4-\text{C}^5$ (в хлоридах, нет разветвления)	140,72	140,58	190,80
$b_{22}$	$\text{C}^4-\text{C}^5$ (в хлоридах, $\text{CH}_3$ -группа (ы) у $\text{C}^4$ , $\text{C}^5$ )	124,12	126,72	140,22
$b_{23}$	$\text{C}^5-\text{C}^6(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (нет $\text{CH}_3$ -группы у $\text{C}^5$ )	309,63	314,96	342,49
$b_{24}$	$\text{C}^5-\text{C}^6(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ( $\text{CH}_3$ -группа у $\text{C}^5$ )	302,51	302,87	328,41
$b_{25}$	С—Н (не рассчитаны водороды метилов у $\text{C}^6$ в хлоридах)	6,22	6,19	7,07
$b_{26}$	вклад молекулярной массы (единица — масса $\text{CH}_2$ )	2,96	2,81	3,27



Результаты математической обработки экспериментальных данных индексов удерживания для метилазамещенных 6-хлор-6-метил-2(E)-гептенов и 2(E)-алкенов

Соединения (в скобках обозначения хлоридов по [2])	Литература	$I_{OV} - I_{80}$	$\Delta I = I_{расч} - I_{эксп}$ по уравнению			$I_{ТСЕР}$ $_{80}$	$\Delta I = I_{расч} - I_{эксп}$ по уравнению		
			(1')	(3)	(3')		(1'')	(3'')	
6-Хлор-2,6-диметил-2-гептен	[2]	1039,6	8,2	0,5	0,5	1230,1	-3,9	-0,3	
6-Хлор-4,6-диметил-2(E)-гептен	(4)	986,6	-0,04	-5,6	3,5	1160,6	-0,02	0,7	
6-Хлор-2,4,6-триметил-2-гептен	(24)	1048,3	-0,06	5,7	-3,5	1200,3	-0,01	-0,7	
6-Хлор-4,5,6-триметил-2(E)-гептен	(45)	1106,2	4,9	3,4	-3,0	1274,8	7,8	-1,0	
6-Хлор-2,5,6-триметил-2-гептен	(25)	1126,6	2,7	-3,2	-1,7	1301,9	1,8	-4,5	
6-Хлор-2,3,6-триметил-2-гептен	(23)	1129,5	2,7	-0,6	-2,1	1305,2	1,8	0,7	
6-Хлор-3,5,6-триметил-2(E)-гептен	(35)	1131,2	-9,7	2,5	5,2	1306,5	-5,6	4,0	
6-Хлор-2,6-диметил-2-октен	(27)	1149,4	-0,02	0,1	-0,06	1325,5	0,01	0,3	
6-Хлор-2,4,5,6-тетраметил-2-гептен	(245)	1168,9	-10,9	-3,3	5,3	1316,4	2,1	0,5	
6-Хлор-4,5,5',6'-тетраметил-2-гептен	(455'б)	1165,0	—	—	1174,7**	1337,6	—	1361,4***	
6-Хлор-4,5,5',6'-тетраметил-2-гептен	(455'с)	1182,5	—	—	—	1355,6	—	—	
6-Хлор-2,5,5',6'-тетраметил-2-гептен	(255')	1208,4	-5,0	4,6	2,5	1374,2	-7,9	5,1	
6-Хлор-3,5,5',6'-тетраметил-2(E)-гептен	(355')	1226,2	4,7	-2,9	-3,9	1395,5	-2,2	-3,0	
6-Хлор-2,3,5,6-тетраметил-2-гептен	(235)	1217,7	4,0	0,7	0,2	1378,5	6,0	-0,4	
6-Хлор-2,3,5,5',6'-пентаметил-2-гептен	(2355')	1317,0	6,1	-1,8	-1,0	1476,8	0,1	-2,4	
2(E)-Пентен	[7]	506,7	2,9	2,9	—	—	—	—	
2(E)-Гексен	"	604,2*	—	4,6	—	—	—	—	
2(E)-Гептен	"	705,7*	—	-5,1	—	—	—	—	
2(E)-Октен	[11]	804,2	—	-2,7	—	—	—	—	
2(E)-Нонен	"	903,2	—	-0,8	—	—	—	—	
2(E)-Децен	"	1002,7	—	0,7	—	—	—	—	
2(E)-Ундецен	"	1102,3	—	2,05	—	—	—	—	
2-Метил-2-Бутен	[7]	520,5	—	0,05	—	—	—	—	
2-Метил-2-пентен	"	605,9	—	2,7	—	—	—	—	
2-Метил-2-гексен	"	698,3	—	0,2	—	—	—	—	
2,3-Диметил-2-бутен	"	631,4	—	-0,4	—	—	—	—	
2,3-Диметил-2-пентен	"	712,8	—	-2,1	—	—	—	—	
2,3-Диметил-2-гексен	"	796,7	—	4,0	—	—	—	—	
2,4-Диметил-2-гексен	[8]	665,9	—	-2,2	—	—	—	—	
2,5-Диметил-2-гексен	[7]	760,5	—	-0,5	—	—	—	—	
2,3,4-Триметил-2-пентен	"	775,4	—	-0,8	—	—	—	—	



2,4,4-Триметил-2-пентен	[9]	727,7							
3-Метил-2(E)-пентен	[7]	621,0							
3-Метил-2(E)-гексен	[10]	702,3*							
3,4-Диметил-2(E)-пентен	[8]	686,1							
4-Метил-2(E)-пентен	[7]	568,6							
4-Метил-2(E)-гексен	[8]	664,8*							
4,4-Диметил-2(E)-пентен	[7]	621,2							
5-Метил-2(E)-гексен	[8]	666,9*							
Коэффициент корреляции R			0,9977	0,9990	0,9993	0,9987	0,9995		
Среднеквадратичная ошибка s (ед. ин.)			5,70	3,58	3,01	4,15	2,50		

\* Величины  $I_{OV-101}^{80^\circ}$  пересчитаны из данных для сквалана.

\*\* Величина  $I_{OV-101}^{80^\circ}$  рассчитана по вкладам связей.

\*\*\* Величина  $I_{TSEP}^{80^\circ}$  рассчитана по вкладам связей.



При составлении системы уравнений (1) на базе сравнительно малого количества экспериментальных данных [2] невозможно учесть все взаимодействия метильных групп. С одной стороны, это может привести к получению значений параметров  $a_i$  на основе единичного эксперимента, с другой — к переходу в статистическую неопределенность результатов. Поэтому некоторые положения метильных групп были нами приравнены, а о достоверности результатов судили по уменьшению или увеличению функции  $F$ .

Таким поиском были найдены величины  $\Delta I_{(\text{CH}_3)_y}$  (табл. 1) для жидкой фазы OV-101 (уравнение (1')) и ТСЕР (уравнение (1'')).

Значения  $\Delta I_{(\text{CH}_3)_y}$  можно определить также на основе других методов расчета величин  $I$ . Нами выбран метод, базирующийся на аддитивности вкладов связей [4-6], которые подробнее характеризуются соседними группами. В качестве исходных использовали наряду с данными для метилзамещенных 6-хлор-6-метил-2(*E*)-гептенов [2] и данные для 2(*E*)-(изо)алкенов [7-11], которые при необходимости пересчитывали на величину  $\Delta I_{80^\circ}^{\text{OV}-101}$ .

В данном случае формула принимает аналогичный уравнению (1) вид:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_j x_j, \quad (3)$$

где  $x_1, x_2, \dots, x_j$  — число однотипных связей в молекуле;  $b_0$  — постоянная;  $b_1, b_2, \dots, b_j$  — величина вклада связи  $j$  в  $I$ .

Введены также некоторые допущения, в частности, объединены вклады близких или равноценных структур и связь  $\text{C}^5$  с группой  $\text{C}^6(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  принята за одну. При этих допущениях следили, чтобы не происходило заметного увеличения критерия  $F$ .

При решении системы уравнений (3) с использованием литературных данных о величинах  $I_{80^\circ}^{\text{OV}-101}$  24 метилзамещенных 2(*E*)-алкенов и 13 метилзамещенных 6-хлор-6-метил-2(*E*)-гептенов получили величины вкладов связей (табл. 2), которые далее уточняли только для 13 метилзамещенных 6-хлор-6-метил-2(*E*)-гептенов (уравнение (3')) в табл. 2). Эти же коэффициенты уравнения (3) задавали при использовании величин  $I_{80^\circ}^{\text{ТСЕР}}$  для расчета значений вкладов связей по уравнению (3'') (табл. 2).

От найденных величин вкладов  $\text{CH}_3-\text{C}$ -связей легко перейти к величине  $\Delta I_{(\text{CH}_3)_y}$ , прибавив вклад связей двух атомов водорода и вклад от природы молекулярной массы. Данные  $\Delta I_{(\text{CH}_3)_y}$ , полученные по уравнениям (3') и (3''), также представлены в табл. 1.

По величинам вкладов связей нашли значения  $I_{80^\circ}^{\text{OV}-101}$  и  $I_{80^\circ}^{\text{ТСЕР}}$  для 6-хлор-6-метил-2(*E*)-гептена, которые отсутствовали в [2], а также для 4,5,5',6-тетраметил-2(*E*)-гептена, для которого в [2] было предложено три значения  $I$ . Эти данные включены в табл. 1 и 3.

В табл. 3 приведены статистически обработанные результаты расчета, т. е. разница между расчетной и экспериментальной величинами  $I$ , а также коэффициент корреляции

$$R = \sqrt{\frac{\sum (I_{\text{эксп}} - \bar{I})^2 - F}{\sum (I_{\text{эксп}} - \bar{I})^2}},$$

где  $\bar{I}$  — среднее арифметическое значение индексов  $I_i^{\text{эксп}}$ , и средне-квадратичная ошибка

$$s = \sqrt{\frac{F}{n}},$$

где  $n$  — число уравнений в системе.



## Результаты и обсуждение

Решение уравнений (1) и (3) проводили на ЭВМ ЕС 1036.

Значения метильных инкрементов  $\Delta I_{(\text{CH}_3)^y}$  (табл. 1), вычисленные для жидкой фазы OV-101 по уравнениям (1') и (3'), относительно близки к приведенным в [2]. Результаты, полученные по уравнению (1'') для ТСЕР, также достаточно удовлетворительны. Однако вычисление метильных инкрементов величин  $\Delta I_{(\text{CH}_3)^y}$  по уравнению (3'') (ТСЕР) дало заметно повышенные результаты.

Как и предполагалось в [2], наибольшие значения наблюдались для  $\Delta I_{(\text{CH}_3)^y}$  (рост цепи), высокие значения имели также  $\Delta I_{(\text{CH}_3)^y}$  (первый метильный заместитель в  $\alpha$ -положении к хлорзамещенному углероду) и  $\Delta I_{(\text{CH}_3)^y}$  (метильная группа в (E)-двойной связи). Присутствие метильных заместителей сразу в положениях 2 и 4 снижало значения  $\Delta I_{(\text{CH}_3)^y}$ , вплоть до отрицательных величин на ТСЕР [2].

Вычисление величины  $I_{(0)}^{\text{OV}-101}$  для 6-хлор-6-метил-2(E)-гептена по уравнениям (1') и (3') дало результаты, близкие к предположенным в [2] (разница 9,6 и 3,1 единицы индекса (ед. ин.) соответственно).

Расчет  $I_{(0)}^{\text{ТСЕР}}$  по уравнениям (1'') и (3'') показал результаты, отличающиеся друг от друга на 8,7 ед. ин. Следуя логике рассуждений [2], где эта величина не определялась, можно ожидать, что она составит около 1150 ед. ин., т.е. попадет в рамки расчетных величин. В будущем было бы интересно проверить правильность расчета путем синтеза соединения (0) и определения его  $I_{80^\circ}^{\text{OV}-101}$  и  $I_{80^\circ}^{\text{ТСЕР}}$ .

Расчетная величина  $I_{(455^b)}^{\text{OV}-101}$  на 9,4 ед. ин. больше приведенного в [2] значения  $I_{(455^b)}^{\text{OV}-101}$  и на 7,8 ед. ин. меньше, чем  $I_{(455^c)}^{\text{OV}-101}$ .  $I_{(455^b)}^{\text{ТСЕР}}$  превышает  $I_{(455^c)}^{\text{ТСЕР}}$  на 5,8 ед. ин. И хотя в пакете экспериментальных данных отсутствуют сведения о взаимодействиях 4,5,5'-метиллов, это не может быть причиной отклонения предположения, что именно соединение (455'b) имеет предложенную в [2] структуру.

В табл. 2 приведены значения параметров  $b_j$ , полученные решением уравнения (3), и дана их физико-химическая интерпретация как вкладов определенных связей в индекс удерживания. В отличие от [4, 5] величины вкладов C—H-связей и вклада от молекулярной массы найдены с помощью ЭВМ.

Разница между расчетной и экспериментальной величинами, как и коэффициент корреляции R и среднеквадратичная ошибка s (табл. 3), характеризуют, с одной стороны, достоверность результатов, с другой — определяют границы применимости метода расчета. Высокая степень корреляции указывает на то, что метод «работает» несмотря на упомянутые выше допущения.

Итак, расчет с помощью ЭВМ метильных инкрементов индексов удерживания по экспериментальным данным о величинах  $I_{80^\circ}^{\text{OV}-101}$  и  $I_{80^\circ}^{\text{ТСЕР}}$  для метилзамещенных 6-хлор-6-метил-2(E)-гептенов (с включением величин  $I_{80^\circ}^{\text{OV}-101}$  для метилзамещенных 2(E)-алкенов в целях увеличения исходного пакета данных) подтвердил ранее высказанные предположения о зависимости величин метильных инкрементов от окружения соответствующей группы, а также показал «работоспособность» использованного метода расчета.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Dimov, N.* Accuracy in modelling of retention indices in gas chromatography // *J. Chromatogr.*, 1986, **360**, 25—32.
2. *Эрм А., Мукс Э., Лыйвеке И., Хейняля М.* Капиллярная газовая хроматография метилзамещенных 6-хлор-6-метил-2(*E*)-гептенов // *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1989, **38**, № 3, 167—173.
3. *Карманов В. Г.* Математическое программирование. М., 1986, 161—254.
4. *Takács, J., Szita, C., Tarján, C.* Contribution to the theory of the retention index system. III. Retention index and molecular structure. Calculation of retention indices of paraffin hydrocarbons on the basis of their molecular structure // *J. Chromatogr.*, 1971, **56**, 1—12.
5. *Takács, J., Tálas, Zs., Bernáth, I., Czákó, Gy., Fischer, A.* Contribution to the theory of the retention index system. IV. Retention index and molecular structure. Calculation of retention indices of olefins, cyclic hydrocarbons and homologues of benzene hydrocarbons on the basis of their molecular structures // *J. Chromatogr.*, 1972, **67**, 203—212.
6. *Spiwakovskii, G., Tishchenko, A., Zaslavskii, I., Wulfson, N.* Calculation of retention indices of compounds from their structural formulae for combined identification by gas chromatography-mass spectrometry. Application to aliphatic alcohols and saturated hydrocarbons // *J. Chromatogr.*, 1977, **144**, 1—16.
7. *Voneva, S., Dimov, N.* Gas chromatographic retention indices for alkenes on OV-101 and squalane capillary columns // *Chromatographia*, 1986, **21**, N 3, 149—151.
8. *Rijks, J. A., Cramers, C. A.* High precision capillary gas chromatography of hydrocarbons // *Chromatographia*, 1974, **7**, N 3, 99—106.
9. *Chien, C.-F., Furio, D. L., Kopečni, M. M., Laub, R. J.* Specific retention volumes and retention indices of selected hydrocarbon solutes with OV-101 and SP-2100 polydimethylsiloxane solvents // *J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1983, **6**, N 10, 577—580.
10. *Hinton, R. E., Hively, R. A.* Variation of the retention index with temperature on squalane substrates // *J. Gas Chromatogr.*, 1968, **6**, N 4, 203—217.
11. *Rang, S., Kuningas, K., Strenze, T., Orav, A., Eisen, O.* Retention and thermodynamics of solution of *n*-alkenes in OV-101 // *J. Chromatogr.*, 1987, **406**, 75—80.

Представил К. Лээтс

Поступила в редакцию  
28/V 1990

*Ants ERM, Ilmar KIRJANEN, Hindrek TAMVELIUS*

### METÜÜLASENDATUD 6-KLOOR-6-METÜÜL-2(*E*)-HEPTEENIDE RETENTSIOONIINDEKSITE METÜÜLINKREMENTIDE ARVVÄÄRTUSTE LEIDMINE ARVUTIL

Kirjandusandmete alusel on arvutitil EC 1036 arvutatud 13 metüülasendatud 6-kloor-6-metüül-2(*E*)-hepteeni metüülinkrementide väärtused. Lähteandmete paketi suurendamiseks anti arvutisse ka 24 metüülasendatud 2(*E*)-alkeeni retentsiooniindeksite väärtused. Kinnitust leidsid metüülinkrementide eksperimentaalselt määratud suurused ja nende sõltuvus metüülrühmade asendist molekulis, samuti arvutikäsitluse sobivus selliste ülesannete lahendamiseks.

*Ants ERM, Ilmar KIRJANEN and Hindrek TAMVELIUS*

### COMPUTERIZED CALCULATION OF METHYL GROUP INCREMENT VALUES FROM THE RETENTION INDICES OF METHYL-SUBSTITUTED 6-CHLOR-6-METHYL-2(*E*)-HEPTENES

Using the retention index data on methyl-substituted 6-chlor-6-methyl-2(*E*)-heptenes and methyl-substituted 2(*E*)-alkenes found in literature, the methyl increment values were calculated for these chlorides. The results obtained were in good agreement with the experimental data and confirmed an earlier assumption about the dependence of the methyl group increment value on the neighbouring groups present in the molecule.