

<https://doi.org/10.3176/chem.1988.3.12>

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED, KEEMIA  
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ХИМИЯ  
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR. CHEMISTRY

1988, 37, 3

УДК 541.12 : 547.514.71

Анне ЭЛЬВЕЛЬТ, И. ВИНК, О. ЭЙЗЕН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 1- И 3-  
АЛКИЛЦИКЛОПЕНТЕНОВ

Anne ELVELT, I. VINK, O. EISEN. 1- JA 3-ALKÜÜLSÜKLOPENTEENIDE FÜSİKALIS-KEEMI-  
LISED OMADUSED

Anne ELVELT, I. VINK, O. EISEN. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF 1- AND 3-ALKYL-  
CYCLOPENTENES

В настоящем сообщении приведены физико-химические константы нормальных 1- и 3-алкилциклопентенов (плотности, показатели преломления, температуры кипения) и результаты их корреляции.

Алкилциклопентены были синтезированы нами [1, 2] и очищены ректификацией и методом препаративной газовой хроматографии [3]. Чистота индивидуальных изомеров, по данным капиллярного газохроматографического анализа, отвечала 98,5—99,5%. Плотности ( $d$ ) и показатели преломления ( $n_D$ ) изучаемых  $n$ -алкилциклопентенов для ряда температур измерены по методикам [4, 5].

Таблица 1

Плотности  $d(T)$   $n$ - $i$ -алкилциклопентенов

Вещество	Плотности при температуре, К					Коэффициенты уравнения (1)		$\frac{\Delta d}{\Delta T} \cdot 10$
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	$-\alpha \cdot 10$	$-\beta \cdot 10^4$	
1-Метилциклопентен	793,6	783,7	773,8	764,1	754,4	9,990	-5,0	9,80
3-Метилциклопентен	763,8	753,9	744,0	734,3	724,5	9,903	-2,10	9,82
1-Этилциклопентен	797,4	788,4	779,3	770,2	761,0	8,999	2,42	9,10
3-Этилциклопентен	783,0	774,1	765,0	755,9	746,7	8,880	5,0	9,08
1-Пропилциклопентен	800,9	792,5	784,2	775,8	767,4	8,370	0,0	8,37
3-Пропилциклопентен	799,0	790,6	782,1	773,8	765,3	8,444	-0,81	8,42
1-Бутилциклопентен	806,4	798,5	790,5	782,4	774,3	7,870	3,71	8,00
3-Бутилциклопентен	798,7	790,7	782,7	774,8	766,7	7,964	0,48	8,00
1-Гексилциклопентен	814,3	806,8	799,2	791,6	784,1	7,535	0,64	7,56
3-Гексилциклопентен	809,2	801,6	794,1	786,5	779,0	7,560	0,0	7,56
3-Октилциклопентен	814,6	807,4	800,2	793,0	785,8	7,200	0,0	7,20



Температурная зависимость названных характеристик представлена в форме уравнения

$$g(T) = g(293,15) + \alpha(T - 293,15) + \beta(T - 293,15)^2, \quad (1)$$

где  $g = d, n_D$ . Коэффициенты  $\alpha, \beta$  ( $\alpha_1, \beta_1$ ) определены методом наименьших квадратов и приведены вместе с экспериментальными данными в табл. 1 и 2. Расчет воспроизводит экспериментальные данные о плотности (в интервале температур 293,15—333,15 К) с расхождением не более  $\pm 0,2$  ед. и экспериментальные данные о показателях преломления (в интервале температур 293,15—303,15 К) с расхождением не более  $\pm 0,00005$  ед. На основе этих данных для каждого изомера рассчитана при температуре 293,15 К молекулярная рефракция (табл. 2).

Таблица 2

Показатели преломления  $n_D(T)$ , температурные коэффициенты  $(\Delta n/\Delta T)$ , молекулярная рефракция (MR)  $n$ - $i$ -алкилциклопентенов

Вещество	Показатели преломления при температуре, К			$\frac{\Delta n}{\Delta T} \cdot 10^4$	Коэффициенты уравнения (1)		MR(293,15) · 10 <sup>3</sup>
	293,15	298,15	303,15		$\alpha_1 \cdot 10^4$	$\beta_1 \cdot 10^7$	
1-Метилциклопентен	1,43465	1,43204	1,42935	5,30	5,140	16,0	26,989
3-Метилциклопентен	1,42134	1,41856	1,41570	5,64	5,540	8,0	27,291
1-Этилциклопентен	1,44145	1,43895	1,43639	5,06	4,985	8,0	31,875
3-Этилциклопентен	1,43171	1,42917	1,42661	5,10	5,080	2,0	31,837
1-Пропилциклопентен	1,44425	1,44187	1,43945	4,80	4,720	8,0	36,565
3-Пропилциклопентен	1,43881	1,43653	1,43417	4,64	4,480	16,0	36,261
1-Бутилциклопентен	1,44800	1,44554	1,44308	4,92	4,920	0,0	41,237
3-Бутилциклопентен	1,44164	1,43935	1,43703	4,61	4,545	6,0	41,122
1-Гексилциклопентен	1,45266	1,45049	1,44832	4,34	4,340	0,0	50,510
3-Гексилциклопентен	1,44769	1,44556	1,44341	4,28	4,220	6,0	50,361
3-Октилциклопентен	1,45191	1,44988	1,44775	4,16	3,940	22,0	59,707

Зависимость плотности изомера от его показателя преломления при 293,15 К представлена линейным уравнением

$$d = a + b \cdot n_D, \quad (2)$$

где  $a = -864,17$ ,  $b = 1154,05$  (для  $n$ -1-алкилциклопентена) и  $a = -1598,82$ ,  $b = 1662,87$  (для  $n$ -3-алкилциклопентена).

Отсюда стандартная ошибка аппроксимации

$$S_y = \sqrt{\frac{(g_{\text{эксп}} - g_{\text{расч}})^2}{N - 1}},$$

где  $g = d, n_D$ ,  $N$  — число экспериментальных точек, составляет 1,95 и 0,89 для каждого из исследованных гомологов соответственно.

Температуры кипения определены эбуллиометрически [6] в интервале давлений от 200 мм рт. ст. до атмосферного. Экспериментальные данные скоррелированы при помощи уравнения Антуана методом наименьших квадратов (табл. 3).



Таблица 3

Константы уравнения Антуана  $T(K) = \frac{B}{A - \lg P(\text{Па})} - C$  и нормальные температуры кипения ( $T_{\text{нтк}}$ )  $n$ - $i$ -алкилциклопентенов

Вещество	Константы уравнения Антуана			$T_{\text{нтк}}, \text{K}$	Пределы давления, ГПа	$T_{\text{эксп}} - T_{\text{расч}}$	
	$A$	$B$	$C$			средняя	макс.
1-Метилциклопентен	8,7734	1070,67	-64,743	348,91	333—981	0,02	-0,04
3-Метилциклопентен	9,0440	1195,48	-42,178	338,21	369—981	0,01	-0,02
1-Этилциклопентен	9,4094	1536,28	-30,389	379,25	406—966	0,01	-0,02
3-Этилциклопентен	9,0166	1270,85	-54,108	370,96	251—1017	0,01	+0,02
1-Пропилциклопентен	9,0939	1405,65	-60,472	404,30	244—991	0,04	+0,08
3-Пропилциклопентен	9,0367	1372,38	-58,683	399,14	247—972	0,02	+0,03
1-Бутилциклопентен	9,1133	1488,84	-67,416	429,88	255—1008	0,08	-0,25
3-Бутилциклопентен	9,1019	1486,68	-62,113	425,06	218—1012	0,01	+0,04
1-Гексилциклопентен	8,9777	1521,45	-92,525	475,57	265—1001	0,01	+0,02
3-Гексилциклопентен	9,3650	1802,53	-58,271	471,76	217—1013	0,06	-0,10
3-Октилциклопентен	9,2731	1845,46	-80,284	512,74	168—585	0,04	$\pm 0,07$

Надежность и хорошее согласие значений плотности, показателя преломления при 293,15 К (первый член уравнения (1)) и нормальной температуры кипения в ряду изомеров алкилциклопентенов подтверждены методами сравнительного расчета [7]. Наиболее близки к экспериментальным оказались результаты корреляции уравнением (табл. 4)

$$m = a_1 + \frac{b_1}{c_0 + (1/\lg M)}; \quad (3)$$

где  $m = d(293,15)$ ,  $n_D(293,15)$ ,  $T_{\text{нтк}}$ ;  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_0$  — коэффициенты;  $M$  — молекулярная масса изомера.

Таблица 4

Коэффициенты уравнения (3) для вычисления плотностей ( $d$ ), показателей преломления ( $n_D$ ) и нормальных температур кипения ( $T_{\text{нтк}}$ ) 1- и 3-алкилциклопентенов

Коэффициенты	$d(293,15 \text{ K})$	$n_D(293,15 \text{ K})$	$T_{\text{нтк}}, \text{K}$
<b><math>n</math>-1-алкилциклопентены</b>			
$a_1$	755,43	1,48964	-71,59
$b_1$	6,87	0,00739	116,9387
$c_0$	-0,3418	-0,6568	-0,2444
$\Delta$ средняя	0,4	0,0004	0,4
$\Delta$ максимальная	-1,0	-0,001	+1,0
<b><math>n</math>-3-алкилциклопентены</b>			
$a_1$	877,92	1,49345	-223,39
$b_1$	11,35	0,00793	187,6599
$c_0$	-0,6219	-0,632	-0,1883
$\Delta$ средняя	0,6	0,0003	0,3
$\Delta$ максимальная	+1,5	-0,0005	+0,4

Расхождение между полученными и опубликованными [8] данными объясняется прежде всего разной степенью чистоты исследуемых соединений. Для получения высокочистых изомеров необходимо дальнейшее совершенствование методов их синтеза и очистки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Винк И. О синтезе 1-алкилциклопентенов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 1, 44—46.
2. Синтезы органических соединений, I. Под ред. А. Н. Несмеянова и П. А. Боброва. М.—Л., 1950, 19.
3. Винк И. А., Ранг С. А., Кыбу М. В. Синтез и очистка некоторых 1-алкилциклопентенов. — Высокочистые вещества (в печати).
4. Эйзен О., Эльвелт А., Кудрявцева Л. Исследование физико-химических свойств непредельных углеводородов. 1. Плотность изомерных *n*-ноненов и *n*-деценов. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1971, 20, № 4, 287—291.
5. Эльвелт А., Эйзен О., Кудрявцева Л. Исследование физико-химических свойств непредельных углеводородов. 2. Показатели преломления изомерных *n*-ноненов и *n*-деценов. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, 21, № 1, 24—29.
6. Michkelson, W. J., Elwelt, A. A., Kudrjawzewa, L. S., Eisen, O. G. Die Druckabhängigkeit der Siedetemperaturen der stellungs- und konfigurationsisomeren *n*-Octene, *n*-Nonene und *n*-Decene. — Monatsh. Chem., 1974, 105, 1379—1386.
7. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., 1965.
8. Основные физико-химические свойства индивидуальных изомеров нормальных алкенов и алкинов, алкилциклопенов, алканолов и алкенолов. Таллин, 1986, 20—23.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
31/XII 1987