

<https://doi.org/10.3176/chem.1984.4.10>

УДК 547.313 : 547.314 : 543.544.25

Айме МЕЙСТЕР, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ИНДЕКСАМИ УДЕРЖИВАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРАМИ КИПЕНИЯ *n*-АЛКЕНОВ И *n*-АЛКИНОВ

В статье рассматриваются корреляции между температурами кипения $t_{\text{кип}}$ и индексами удерживания I *n*-алканов, *n*-алкенов и *n*-алкинов C_6 — C_{11} , измеренными на графитированной термической саже. Необходимые для расчетов величины I при 175°C получены по данным [1], температуры кипения взяты из [2-4].

Значения I^{175° для гомологических рядов изученных *n*-алкенов и *n*-алкинов скоррелированы с температурами кипения изомеров по следующим уравнениям:

$$t_{\text{кип}} = a + bI^{175^\circ}, \quad (1)$$

$$t_{\text{кип}} = a' + b'I^{175^\circ} + c'(I^{175^\circ})^2, \quad (2)$$

$$t_{\text{кип}} = a'' + \frac{b''}{c'' + I^{175^\circ}}. \quad (3)$$

Коэффициенты уравнений (1)–(3) определены методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС 1022 и для уравнений (2) и (3) приведены в табл. 1 и 2.

Надежность корреляции и практическая ценность уравнений охарактеризованы:

1) доверительным интервалом $\varepsilon_{0,95} = s \cdot t_{0,95}$, где $t_{0,95}$ — распределение Стьюдента при $P=0,95$, s — стандартные погрешности коэффициентов a , b и c ;

2) коэффициентом множественной корреляции R_0 ;

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (2) и характеристика корреляции

Гомологические ряды	$a' \pm \varepsilon$	$b' \pm \varepsilon$	$(c' \pm \varepsilon) \cdot 10^5$	n	R_0	s_0	$s_0/\Delta t_{\text{кип}}$
<i>n</i> -Алканы	129,42 ± 2,33	0,40921 ± 0,03140	-9,137 ± 1,83	6	0,99998	0,405	0,003
<i>n</i> -1-Алкены	129,40 ± 1,89	0,41268 ± 0,02483	-9,309 ± 1,47	6	0,99999	0,329	0,003
<i>цис</i> -2-Алкены	133,68 ± 2,20	0,42505 ± 0,02834	-10,45 ± 1,69	6	0,99998	0,382	0,003
<i>транс</i> -2-Алкены	121,86 ± 4,94	0,43577 ± 0,06728	-10,76 ± 3,99	6	0,99990	0,859	0,007
<i>цис</i> -3-Алкены	128,57 ± 1,81	0,43653 ± 0,02360	-11,11 ± 1,44	6	0,99999	0,315	0,003
<i>транс</i> -3-Алкены	132,58 ± 4,38	0,41597 ± 0,05957	-9,686 ± 3,6	6	0,99992	0,762	0,006
<i>цис</i> -4-Алкены	119,01 ± 6,27	0,46398 ± 0,13195	-12,74 ± 7,27	4	0,99998	0,341	0,005
<i>транс</i> -4-Алкены	130,35 ± 9,93	0,41781 ± 0,22354	-9,736 ± 12,09	4	0,99995	0,539	0,008
1-Алкины	142,54 ± 4,38	0,41792 ± 0,05827	-10,388 ± 3,58	6	0,99992	0,762	0,006
2-Алкины	165,68 ± 4,63	0,39050 ± 0,07605	-9,138 ± 4,93	5	0,99995	0,566	0,006
3-Алкины	172,16 ± 9,25	0,37718 ± 0,15261	-8,43 ± 10,18	5	0,99979	1,132	0,012
4-Алкины	156,38 ± 28,45	0,42064 ± 0,9308	-11,29 ± 55,65	3	0,99994	0,350	0,008

3) среднеквадратичным отклонением s_0 экспериментальных значений от вычисленных (стандартная ошибка корреляции)

$$s_0 = \left[\sum_{j=1}^n (t_j^{\text{расч}} - t_j^{\text{эксп}})^2 / (n - m) \right]^{1/2},$$

где n — число экспериментальных точек, m — число констант уравнения, равных в данном случае 2 и 3;

4) отношением $s_0/\Delta t_{\text{кип}}$, где $\Delta t_{\text{кип}}$ — диапазон изменения температур кипения.

Различия между литературными и рассчитанными по уравнению (1) значениями $t_{\text{кип}}$ не превышают в среднем 0,45 отн. % ($\pm 1,81^\circ$), по уравнению (2) — 0,07 отн. % ($\pm 0,28^\circ$), по уравнению (3) — 0,07 отн. % ($\pm 0,27^\circ$). Результаты показывают, что уравнение типа (3), как дающее наилучшую корреляцию между $t_{\text{кип}}$ и I^{175° , может быть использовано для предсказания температур кипения высших гомологов.

Зависимости экспериментальных данных по I от числа атомов углерода n_C в молекуле олефина лучше всего выражаются уравнением типа

$$I^{175^\circ} = a_1 + b_1 n_C + c_1 n_C^2. \quad (4)$$

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (3)

Гомологические ряды	n	a''	$-b'' \cdot 10^{-2}$	c''	s_0	a_1''	$-b_1'' \cdot 10^{-2}$	c_1''	s_0
<i>n</i> -Алканы	6	1119,5	19889	1957,9	0,433				
<i>n</i> -1-Алкены	6	1127,1	20174	1974,5	0,397	1117,7	19653	1938,4	0,042
<i>цис</i> -2-Алкены	6	1026,4	15021	1624,4	0,344	1018,9	14648	1593,6	0,067
<i>транс</i> -2-Алкены	6	1024,4	14839	1582,7	0,713	1019,7	14609	1563,7	0,204
<i>цис</i> -3-Алкены	6	998,1	13640	1506,6	0,302	991,52	13340	1481,2	0,118
<i>транс</i> -3-Алкены	6	1100,7	18764	1890,6	0,726	1092,7	18329	1859,0	0,280
<i>цис</i> -4-Алкены	4	873,6	8308	987,3	0,393	860,42	7819,3	931,16	0,02
<i>транс</i> -4-Алкены	4	1070,1	17098	1760,7	0,745	1028,7	14950	1586,8	0,285
1-Алкены	6	1015,6	14675	1624,9	0,564	1016,2	14708	1627,5	0,074
2-Алкены	5	1108,0	19470	2028,1	0,512	1070,5	17461	1882,6	0,545
3-Алкены	5	1229,6	27046	2539,5	1,147	1065,0	17370	1892,7	0,567
4-Алкены	3	903,98	9744,5	1216,1	0,014	1013,3	14724	1683,8	0,003

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (4) и характеристика корреляции

Гомологические ряды	a_1	b_1	c_1	R_0	n	s_0
<i>n</i> -Алканы	-0,03735	100,01	-0,000537	1,00000	6	0
<i>n</i> -1-Алкены	-38,183	104,32	-0,27347	0,99997	6	1,7559
<i>цис</i> -2-Алкены	-9,8411	94,967	0,29526	0,99998	6	1,5138
<i>транс</i> -2-Алкены	7,7576	95,678	0,20835	0,99996	6	2,1457
<i>цис</i> -3-Алкены	18,267	86,939	0,70363	0,99998	6	1,4216
<i>транс</i> -3-Алкены	-8,3223	97,003	0,076397	0,99996	6	2,1794
<i>цис</i> -4-Алкены	160,06	55,220	2,3378	1,0001	4	3,0143
<i>транс</i> -4-Алкены	20,591	91,100	0,39216	0,99994	4	2,3460
1-Алкены	1,8042	90,307	0,51015	0,99996	6	2,1262
2-Алкены	-31,130	99,877	-0,057057	0,99989	6	3,5649
3-Алкены	6,9812	86,703	0,66484	0,99996	6	2,0666
4-Алкены	4,9194	85,235	0,75090	1,0001	4	2,2465

Сравнение рассчитанных по уравнению (3) значений нормальных температур кипения изомеров *n*-алкенов и *n*-алкинов C₁₂—C₁₃ с литературными данными

Изомеры	$I_{расч}^{175^\circ}$	$t_{кип}$ (лит. данные)	Расчет		
			ур. (3)	$\Delta t_{кип} =$ $= t_{лит} - t_{расч}$	$\frac{\Delta t_{кип}}{t_{лит}}$, %
1-Додецен	1174,28	486,52 [3]	486,32	0,20	0,04
1-Тридецен	1271,77	505,93 [2]	505,49	0,44	0,09
<i>цис</i> -2-Додецен	1172,28	489,62 [3]	489,30	0,32	0,07
<i>цис</i> -2-Тридецен	1274,63	508,83 [4]	508,20	0,63	0,12
<i>транс</i> -2-Додецен	1185,90	488,61 [3]	488,39	0,22	0,05
<i>транс</i> -2-Тридецен	1286,78	507,86 [4]	507,19	0,67	0,13
<i>цис</i> -3-Додецен	1162,86	487,00 [3]	486,99	0,01	0,002
<i>цис</i> -3-Тридецен	1267,39	506,12 [4]	506,18	-0,06	0,01
<i>транс</i> -3-Додецен	1166,71	487,15 [4]	486,93	0,22	0,045
<i>транс</i> -3-Тридецен	1265,63	506,34 [4]	506,10	0,24	0,047
<i>цис</i> -4-Додецен	1159,34	486,34 [4]	486,38	-0,04	0,008
<i>цис</i> -4-Тридецен	1273,01	505,54 [4]	505,67	-0,13	0,026
<i>транс</i> -4-Додецен	1170,26	486,40 [3]	486,46	-0,06	-0,01
<i>транс</i> -4-Тридецен	1271,17	505,83 [4]	505,60	0,23	0,05
1-Додецин	1158,95	488,28 [4]	488,36	-0,08	-0,02
1-Тридецин	1262,01	506,97 [4]	507,19	-0,22	-0,04
2-Ундецин	1060,61	477,06 [4]	477,21	-0,15	-0,03
2-Додецин	1159,18	496,19 [4]	496,46	-0,27	-0,05
2-Тридецин	1257,63	514,15 [4]	514,46	-0,31	-0,06

Применение коэффициентов этого уравнения для гомологических рядов (табл. 3) показало, что различия между расчетными и экспериментальными величинами I в среднем не превышают 0,12 отн. % ($\pm 0,95$ ед. I). Используя вычисленные по уравнению (4) величины $I_{расч}^{175^\circ}$ для корреляции с $t_{кип}$ олефинов C₆—C₁₁, получили методом наименьших квадратов коэффициенты a''_1 , b''_1 и c''_1 уравнения (3) (табл. 2). Рассчитанные по ним $t_{кип}$ отличаются от литературных данных [3-6] не более чем на 0,03 отн. % ($\pm 0,12^\circ$) для олефинов C₆—C₁₁, и не более чем на 0,05 отн. % ($\pm 0,24^\circ$) для олефинов C₁₂—C₁₃ (табл. 4).

Выводы

Установлено, что зависимость индексов удерживания *n*-алкенов и *n*-алкинов C₆—C₁₁, измеренных на графитированной термической саже при температуре колонки 175°C, от числа атомов углерода в молекуле олефина наиболее точно описывается уравнением полинома второй степени, а от температуры кипения олефина — уравнением типа Антуана. Приведены коэффициенты этих корреляционных уравнений, позволяющие рассчитывать индексы удерживания и температуры кипения высших гомологов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пильт А., Ранг С., Эйзен О. Индексы удерживания *n*-алкенов и *n*-алкинов C₆—C₁₁ на графитированной термической саже. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, 21, № 1, 30—38.
2. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. В. И. Татевского. М., 1960.

3. Эльвельт А. А. Исследование физико-химических свойств изомеров положения связи и конфигурации нормальных алкенов. Автореф. канд. дис. Тарту, 1977.
4. Kudrjawzewa, L., Elwelt, A., Kuus, M., Eisen, O. Zur zwischenmolekularen Wechselwirkung in *n*-Alkene und *n*-Alkine enthaltenden Mischungen. — Chem. Techn., 1982, 34, Heft 3, 136—139.
5. Эльвельт А., Отса Э., Эйзен О. Физико-химические характеристики изомерных *n*-октинов и *n*-нонинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 4, 287—289.
6. Эльвельт А., Эйзен О. О физико-химических характеристиках изомерных *n*-децинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, 27, № 1, 54—56.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/IV 1984

Aime MEISTER, Silvia RANG, O. EISEN

***n*-ALKEENIDE JA *n*-ALKÜÜNIDE RETENTSIOONIINDEKSITE NING KEEMISTEMPERAatuurIDE VAHELISE SEOSE UURIMINE**

On leitud, et kõige paremini korreleeruvad *n*-alkeenide ja *n*-alküünide C₆—C₁₁ isomeeride retentsiooniindeksid (mõõdetud termiliselt grafiiditud tahmal kolonni temperatuuril 175 °C) süsinikuaatomite arvuga olefiini molekulis teise astme polünoomvõrrandi järgi, aga keemistemperatuuridega Antoine'i võrrandi järgi. Toodud korrelatsioonivõrrandite koefitsiendid võimaldavad arvutada nende homoloogiliste ridade kõrgemate liikmete retentsiooniindekseid ja keemistemperatuure.

Aime MEISTER, Silvia RANG, O. EISEN

INVESTIGATION OF THE RELATIONSHIP BETWEEN RETENTION INDICES AND BOILING POINTS OF *n*-ALKENES AND *n*-ALKYNES

The retention indices of C₆—C₁₁ *n*-alkenes and *n*-alkynes at the column temperature 175 °C on the graphitized thermal carbon black reveal the best correlation with the number of carbon atoms in the molecule by the second degree polynome, but with the boiling points of olefins by the Antoine type equation. The constants of equations calculated may be applied to establish retention indices and boiling points of higher isomers in these homologous series.