EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 27. KÖIDE
KEEMIA. 1978, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 27
ХИМИЯ. 1978, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.1978.4.05

УДК 543.422.4:547.313

Майму ЛЕХТВЕЕР, Сильвия РАНГ,
О. ЭЙЗЕН, Т. САКС

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ *н*-АЛКЕНОВ C_8—C_{14}

В настоящей статье приводятся ИК-спектры *н*-алкенов C_8—C_{14} (таблица), о которых в литературе соответствующие данные отсутствуют.

Методика эксперимента описана ранее [1, 2].

Согласно литературным данным [3–7], в ИК-спектрах *н*-алкенов полосы поглощения при частотах 2964—2951 *см*$^{-1}$ и 2878—2868 *см*$^{-1}$, соответственно, относятся к антисимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_s), а пики при 2933—2915 и 2862—2850 *см*$^{-1}$ — к колебаниям метильной и метиленовой групп (ν_{as} и ν_s).

Маятниковые деформационные колебания группы $(—CH_2—)_n$ проявляются у *цис*-алкенов при 726—723 и у *транс*-алкенов при 733—722 *см*$^{-1}$ (таблица).

Полосы деформационных колебаний водородных атомов в плоскости двойной связи у дизамещенных этилена (*цис*) проявляются при 1260 и вблизи 1405 *см*$^{-1}$ и у *транс*-изомеров — в области 1310—1295 *см*$^{-1}$ [3–7] (1306—1296 *см*$^{-1}$; таблица).

Полоса валентного колебания C=C обнаруживается в интервале 1690—1620 *см*$^{-1}$, интенсивность ее уменьшается с увеличением симметрии молекулы. Положение этой полосы зависит от степени замещения у двойной связи и геометрии молекулы. У соединений, имеющих *транс*-конфигурацию относительно двойной связи, совпадающей с центром симметрии, валентные колебания группы C=C не приводят к заметному изменению дипольного момента, и поглощения в этой части спектра у них не наблюдается. В случае же *цис*-алкенов происходит некоторое изменение дипольного момента [3–7]. *цис*-2-...7-Алкены имеют слабые полосы поглощения при 1663—1654 *см*$^{-1}$ (таблица).

Частоты валентных колебаний =C—H около 3000 *см*$^{-1}$ определяются степенью замещения у двойной связи. Характеристические полосы антисимметричных валентных колебаний группы $=CH_2$ наблюдаются у структур типа $CHR=CH_2$ в интервале 3095—3010 *см*$^{-1}$ и валентные колебания группы =CHR — при 3040—3010 *см*$^{-1}$. При помощи этих полос можно дифференцировать структуры $—CH=CH_2$ (обе полосы), $>C=CH_2$ (только первая полоса) и $>C=CH—$ (только вторая полоса) [3–7]. Для неразветвленных *цис*- и *транс*-алкенов характерна сильная абсорбция при 3018—3003 и 3035—3018 *см*$^{-1}$, соответственно (таблица).

В области 1000—800 *см*$^{-1}$ в спектре алкенов лежат весьма характерные полосы неплоских деформационных колебаний H—C=C—H, интенсивность которых изменяется обратно пропорционально молекулярной массе [3, 6, 7]. По поглощению в этой области можно определить конце-

Частоты поглощения *н*-алкенов C_8—C_{14}

Углеводород (чистота, %)	Частота, $см^{-1}$
1	2
цис-2-Октен (98,4)	700 731 840 910 927 973 990 1035 1063 1077 1107 1133 1343 1370 1378 1403 1450 1465 1630 1640 1658 1684 1721 1737 2003 2638 2670 2733 2857 2870 2930 2958 3011 3072
цис-2-Нонен (99,9)	700 725 813 853 880 890 903 938 966 995 1010 1033 1050 1076 1112 1133 1185 1210 1220 1270 1302 1317 1342 1370 1376 1402 1440 1462 1660 2670 2730 2770 2858 2874 2926 2960 3015 3072
цис-2-Децен (95,5)	703 724 830 848 895 918 945 965 995 1031 1061 1076 1114 1382 1407 1450 1468 1657 2680 2731 2853 2869 2922 2953 3018 3070
цис-2-Ундецен (99,2)	583 700 724 813 850 895 922 950 968 978 1000 1017 1034 1063 1077 1118 1134 1178 1200 1248 1280 1303 1318 1343 1370 1378 1403 1467 1659 2858 2876 2929 2962 3070
цис-2-Додецен (97,8)	665 703 723 968 1035 1078 1120 1135 1170 1183 1197 1240 1260 1280 1312 1322 1350 1374 1382 1407 1470 1662 2854 2870 2930 2958 3012 3070
транс-2-Октен (99,1)	728 858 860 889 912 932 968 1015 1025 1050 1078 1107 1135 1183 1197 1220 1230 1255 1280 1303 1342 1378 1443 1460 1565 1590 1638 1664 1685 1720 1735 1813 2007 2673 2735 2854 2871 2925 2955 2989 3025
транс-2-Нонен (96,3)	727 913 968 1015 1042 1062 1077 1113 1137 1184 1223 1273 1310 1382 1446 1465 1720 2728 2854 2870 2928 2958 2990 3024
транс-2-Децен (99,9)	724 833 848 898 924 966 1021 1038 1075 1121 1179 1195 1216 1289 1308 1346 1355 1381 1446 1463 1673 1721 1808 2675 2732 2853 2869 2922 2953 2987 3026
транс-2-Ундецен (98,0)	722 925 965 1018 1038 1060 1076 1118 1132 1243 1305 1342 1350 1376 1440 1460 2732 2856 2873 2926 2960 2990 3023
транс-2-Додецен (99,7)	723 966 1021 1036 1074 1118 1132 1172 1181 1196 1240 1269 1307 1346 1354 1379 1442 1466 1678 1725 2680 2731 2853 2868 2922 2953 2984 3026
транс-2-Тридецен (98,9)	723 893 924 966 1040 1077 1121 1182 1233 1306 1344 1353 1378 1443 1457 1466 1676 1725 2680 2735 2858 2877 2930 2962 3027
транс-2-Тетрадецен (96,6)	724 895 912 968 1040 1078 1122 1169 1183 1226 1258 1307 1345 1355 1370 1379 1445 1457 1469 1720 1795 2004 2684 2736 2860 2877 2933 2963 3028
цис-3-Октен (95,2)	720 821 841 868 879 898 928 970 1027 1072 1104 1141 1183 1200 1250 1307 1326 1347 1382 1407 1470 1661 2860 2872 2915 2930 2960 3007 3070
цис-3-Нонен (99,9)	725 835 844 859 883 895 908 918 955 968 991 1021 1038 1070 1105 1140 1182 1195 1215 1229 1256 1278 1286 1307 1346 1382 1407 1467 1644 1658 2038 2669 2730 2855 2869 2896 2924 2955 3008 3075
цис-3-Децен (97,9)	724 817 865 890 915 927 957 968 990 1022 1070 1111 1139 1185 1210 1220 1277 1302 1323 1376 1402 1453 1462 1642 1658 2670 2730 2857 2874 2928 2962 3007
цис-3-Ундецен (98,0)	725 835 868 885 930 970 1028 1071 1116 1140 1183 1200 1225 1265 1306 1323 1353 1380 1406 1468 1658 2853 2870 2930 2960 3005 3070
цис-3-Додецен (99,2)	724 865 904 944 968 1023 1069 1115 1180 1194 1249 1278 1305 1323 1345 1354 1379 1405 1466 1657 1693 2642 2680 2730 2853 2869 2922 2955 3008 3070
цис-3-Тридецен (99,8)	724 830 868 890 920 967 1028 1071 1118 1141 1178 1196 1240 1273 1304 1352 1378 1404 1445 1456 1465 1635 1658 1685 1710 1730 2680 2733 2858 2877 2930 2963 3010 3070

1	2
транс-3-Октен (97,7)	733 893 933 968 1048 1070 1079 1104 1123 1198 1239 1250 1296 1341 1376 1440 1462 1585 1800 2600 2675 2733 2855 2872 2928 2962 3028
транс-3-Нонен (99,0)	729 813 850 882 900 920 970 1030 1056 1073 1082 1112 1135 1200 1234 1303 1350 1383 1450 1460 1470 2855 2873 2930 2963 3025
транс-3-Децен (97,8)	726 848 891 904 967 1077 1098 1123 1152 1180 1192 1218 1246 1268 1289 1296 1310 1335 1351 1382 1446 1466 1670 1777 2032 2670 2685 2732 2853 2869 2923 2955 3029
транс-3-Ундецен (97,9)	724 809 833 892 900 966 1028 1067 1078 1098 1113 1134 1140 1180 1195 1214 1242 1260 1299 1310 1346 1381 1446 1466 1676 1777 2032 2679 2730 2850 2869 2921 2955 3008 3029
транс-3-Додецен (99,3)	723 802 820 897 967 1022 1036 1067 1078 1115 1140 1174 1200 1245 1295 1305 1345 1376 1440 1460 1672 1780 1825 2032 2675 2730 2855 2873 2926 2962 3025
транс-3-Тридецен (96,6)	724 810 872 900 968 1035 1068 1080 1119 1142 1170 1183 1196 1240 1300 1348 1377 1442 1455 1467 1670 1715 2678 2733 2858 2876 2930 2964 3028 3070
транс-3-Тетрадецен (99,8)	724 898 968 1040 1068 1080 1100 1120 1140 1180 1265 1300 1350 1377 1442 1455 1464 1672 1686 1738 2678 2732 2858 2876 2929 2963 3026
цис-4-Октен (99,1)	710 860 880 903 969 997 1010 1049 1060 1072 1090 1140 1218 1263 1318 1336 1377 1402 1440 1460 1659 2664 2713 2733 2852 2868 2874 2930 2960 3008 3069
цис-4-Нонен (99,9)	716 818 854 871 890 923 943 971 1020 1046 1058 1071 1102 1271 1303 1318 1344 1383 1407 1470 1644 1660 1692 2652 2665 2859 2870 2925 2954 3010 3070
цис-4-Децен (99,9)	720 855 872 895 916 938 968 1006 1015 1045 1058 1072 1088 1105 1132 1140 1182 1194 1218 1230 1254 1269 1317 1341 1382 1406 1467 1655 2634 2665 2732 2856 2869 2923 2953 3008 3070
цис-4-Ундецен (97,5)	726 817 859 874 889 915 935 972 1015 1024 1052 1074 1093 1115 1125 1270 1308 1320 1341 1353 1382 1407 1469 1645 1660 1704 2855 2868 2928 2960 3005 3070 3100
цис-4-Додецен (97,4)	725 831 854 871 890 918 940 968 1058 1071 1081 1114 1135 1180 1200 1218 1261 1271 1294 1315 1342 1351 1379 1405 1467 1654 1720 2670 2733 2853 2869 2922 2953 3008
цис-4-Тридецен (97,2)	724 858 874 892 940 970 979 1017 1049 1060 1074 1093 1117 1142 1177 1198 1222 1256 1270 1302 1322 1340 1352 1379 1404 1455 1466 1634 1659 1683 1706 1723 2670 2715 2736 2859 2876 2930 2961 3010
цис-4-Тетрадецен (97,7)	723 830 857 873 890 969 1010 1050 1060 1074 1092 1120 1140 1180 1195 1223 1240 1270 1312 1339 1352 1378 1403 1467 1657 2858 2876 2930 2962 3010
транс-4-Октен (99,9)	743 863 890 970 1010 1023 1061 1099 1140 1182 1198 1210 1233 1265 1306 1340 1355 1378 1440 1463 1707 1860 2610 2673 2720 2735 2778 2842 2860 2871 2928 2960 2985 3028
транс-4-Нонен (99,6)	728 830 870 890 920 970 1030 1065 1100 1145 1200 1230 1265 1300 1306 1340 1380 1440 1468 1670 1700 1730 1830 2857 2870 2924 2955 2979 3029
транс-4-Децен (97,8)	728 798 846 892 920 970 1065 1098 1109 1123 1150 1180 1191 1215 1229 1265 1284 1305 1344 1354 1382 1444 1467 1669 1752 1833 2670 2715 2732 2856 2869 2922 2952 2978 3032
транс-4-Ундецен (99,5)	726 890 968 1001 1018 1028 1048 1067 1098 1110 1132 1142 1180 1194 1219 1265 1291 1306 1343 1354 1381 1442 1467 1676 1759 1857 2670 2713 2732 2853 2869 2921 2953 2980 3029

1	2
транс-4-Додецен (99,7)	724 892 968 1013 1028 1043 1070 1098 1113 1142 1180 1196 1222 1262 1278 1307 1343 1354 1379 1442 1467 1676 1724 2671 2715 2733 2853 2869 2923 2953 2978 3032
транс-4-Тридецен	724 870 892 970 1023 1049 1073 1115 1142 1175 1182 1200 1220 1250 1266 1305 1341 1353 1378 1670 2674 2720 2735 2858 2876 2930 2962 3028
транс-4-Тетрадецен (96,6)	723 892 970 1030 1057 1078 1118 1144 1173 1182 1198 1267 1307 1342 1354 1370 1380 1443 1458 1468 2676 2720 2737 2860 2877 2932 2963 3035
цис-5-Децен (98,7)	675 687 718 823 857 875 892 918 937 969 1008 1028 1072 1102 1138 1182 1195 1212 1231 1243 1264 1289 1303 1316 1346 1367 1383 1407 1466 1658 1705 2650 2676 2718 2735 2856 2870 2924 2953 3005
цис-5-Ундецен (97,7)	727 838 844 877 893 923 947 967 1031 1064 1075 1102 1302 1315 1345 1381 1406 1468 1659 2645 2713 2727 2854 2868 2924 2953 3001
цис-5-Додецен (99,0)	727 818 846 858 890 927 939 965 1018 1031 1054 1078 1104 1301 1315 1345 1353 1381 1406 1467 1657 1689 2674 2713 2731 2853 2869 2921 2953 3008 3070
цис-5-Тридецен (97,5)	726 825 848 880 896 924 970 1010 1026 1050 1065 1104 1300 1315 1343 1380 1406 1445 1468 1660 1685 1723 2655 2678 2738 2862 2877 2932 2963 3012 3073
цис-5-Тетрадецен (99,0)	724 816 852 878 893 926 942 968 1024 1104 1247 1285 1300 1310 1343 1378 1403 1355 1467 1657 1690 1722 1738 2650 2677 2735 2859 2876 2930 2962 3010
транс-5-Децен (98,1)	731 931 970 1064 1076 1093 1109 1121 1194 1210 1240 1256 1306 1344 1368 1382 1443 1468 1649 1679 1809 2650 2676 2720 2732 2857 2869 2923 2953 2979 3018
транс-5-Ундецен	730 969 1022 1063 1076 1106 1243 1268 1286 1305 1344 1370 1381 1444 1468 1673 2673 2718 2730 2854 2868 2922 2951 2978 3029
транс-5-Додецен (99,5)	727 890 926 968 1028 1065 1078 1105 1305 1344 1357 1380 1442 1467 1673 2662 2732 2853 2869 2922 2952 2978 3028
транс-5-Тридецен (97,4)	726 928 968 1037 1078 1106 1246 1305 1342 1353 1378 1440 1468 1670 2650 2676 2736 2858 2876 2930 2962 3030
транс-5-Тетрадецен (96,6)	724 930 970 1046 1080 1106 1245 1303 1343 1354 1367 1379 1440 1455 1468 1670 2030 2676 2720 2737 2858 2877 2932 2962 3025
цис-6-Додецен (99,1)	732 844 969 1041 1064 1074 1105 1133 1305 1315 1323 1335 1344 1370 1381 1406 1467 1655 2668 2681 2716 2730 2854 2869 2924 2953 3008 3070
цис-6-Тридецен (98,2)	678 727 848 890 913 925 969 1002 1020 1043 1053 1080 1108 1272 1305 1313 1343 1368 1380 1405 1445 1455 1468 1660 1700 1813 2637 2670 2720 2736 2862 2878 2932 2964 3013 3074
цис-6-Тетрадецен (98,0)	677 700 727 835 848 898 915 969 1003 1030 1050 1092 1106 1284 1310 1343 1368 1379 1404 1445 1455 1468 1617 1659 1699 1725 1813 1957 2030 2673 2734 2860 2877 2931 2962 3011 3073
транс-6-Додецен (96,8)	728 969 1076 1107 1305 1335 1344 1353 1370 1381 1445 1456 1466 1674 2032 2633 2669 2684 2714 2730 2852 2869 2963 2951 2978 3028
транс-6-Тридецен (99,8)	730 850 895 924 972 1020 1070 1080 1113 1148 1186 1200 1221 1233 1275 1308 1346 1356 1380 1445 1470 1675 1720 2675 2740 2860 2880 2930 2963 3030 3190
транс-6-Тетрадецен (98,5)	726 848 919 970 1020 1080 1110 1144 1280 1306 1344 1353 1368 1379 1444 1455 1468 1672 1760 2675 2736 2722 2860 2877 2932 2963 3028 3200

1	2
цис-7-Тетрадецен (97,8)	678 700 728 818 862 891 928 968 997 1014 1055 1080 1113 1140 1183 1195 1212 1223 1270 1304 1345 1352 1379 1404 1469 1660 1690 2670 2720 2735 2860 2877 2930 2962 3010 3073
транс-7-Тетрадецен (99,0)	725 891 968 1030 1069 1080 1113 1143 1183 1195 1222 1270 1306 1343 1354 1368 1379 1445 1455 1468 1672 2672 2720 2735 2859 2877 2932 2962 3026 3200

вую винильную ($R—CH=CH_2$) группу. Например, 1-алкены имеют сильные полосы поглощения при 995—985 *см*$^{-1}$ (δ CH неплоские) и 915—905 *см*$^{-1}$ (δ CH_2 неплоские) [5]. Для *транс*-алкенов характерно поглощение при 980—960 *см*$^{-1}$ (таблица), а для *цис*-алкенов в интервале 930—675 *см*$^{-1}$ (таблица). Эта область поглощения служит ценным указанием при выяснении вопросов *цис*- и *транс*-изомерии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзен Ю., Ранг С., Каск В., Эйзен О. Инфракрасные спектры некоторых углеводородов циклогексенового ряда. Сообщ. первое. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1967, т. 16, № 2, с. 101—102.
2. Эйзен Ю., Ранг С., Каск В., Эйзен О. [То же]. Сообщ. второе. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1967, т. 16, № 3, с. 194—200.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических молекул. М., 1965.
5. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971.
6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971.
7. Holly, S., Sohar, P. Absorption spectra in the infrared region. Budapest, 1975.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/XI 1977

Maimu LEHTVEER, Silvia RANG, O. EISEN, T. SAKS

n-ALKEENIDE C_8—C_{14} INFRAPUNASED SPEKTRID

On esitatud spektromeetrite UR-20 ja UR-10 abil mõõdetud ja osaliselt identifitseeritud *n*-alkeenide infrapunased spektrid piirkonnas 3200—600 cm^{-1}.

Maimu LEHTVEER, Silvia RANG, O. EISEN, T. SAKS

INFRARED SPECTRA OF C_8—C_{14} *n*-ALKENES

The infrared spectra of C_8—C_{14} *n*-alkenes have been recorded and partially interpreted in the region of 3200—600 cm^{-1}.

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 27. KÖIDE
KEEMIA. 1978, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 27
ХИМИЯ. 1978, № 4

УДК 541.123.7

Л. КУДРЯВЦЕВА, Р. ТЯХТ, О. ЭЙЗЕН

РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Большой объем необходимой экспериментальной работы и трудности исследования равновесия между жидкостью и паром в многокомпонентных системах (МКС), обусловленные часто сложностью определения состава пара, сделали актуальной разработку методов расчета по данным о бинарных системах. К числу недостатков наиболее часто используемых методов расчета, основанных на применении уравнения Дюгема-Маргулеса и эмпирических и полуэмпирических зависимостей свободной энергии Гиббса от состава раствора, следует отнести громоздкость вычислений. Возникает также вопрос о критерии выбора формы названной зависимости, которая позволила бы наиболее точно воспроизвести экспериментальные данные [1].

Изложенный в настоящем сообщении метод расчета равновесия жидкость—пар применим к МКС, зависимость относительной летучести $\alpha_{ik}=\frac{y_i/y_k}{x_i/x_k}$ от состава раствора (x_i) бинарных составляющих которых близка к линейной.

Зависимость логарифма относительной летучести двух компонентов такой МКС от переменных состава раствора, молярной доли компонента i в бинарном растворителе ik $x_{i(ik)}\equiv\frac{x_i}{x_i+x_k}$ и молярных долей остальных компонентов можно представить в дифференциальной форме:

$$d\lg\alpha_{ik}=\left(\frac{\partial\lg\alpha_{ik}}{\partial x_{i(ik)}}\right)_{P(T),\,x_1,\,\ldots,\,x_{i-1},\,x_{i+1},\,\ldots,\,x_{k-1},\,x_{k+1},\,\ldots,\,x_n}dx_{i(ik)}+$$
$$+\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i\neq k}}^{n}\left(\frac{\partial\lg\alpha_{ik}}{\partial x_j}\right)_{P(T),\,x_{i(ik)},\,x_1,\,\ldots,\,x_{i-1},\,x_{i+1},\,\ldots,\,x_{k-1},\,x_{k+1},\,\ldots,\,x_{j-1},\,x_{j+1},\,\ldots,\,x_n}dx_j. \quad (1)$$

Предположив, что линейная зависимость относительной летучести от переменных состава раствора сохраняется и в МКС, проинтегрируем выражение (1) вдоль секущей $x_{i(ik)}=\mathrm{const}$ в пределах от бинарного ($x_i^{ik}=x_{i(ik)}$) до n-компонентного раствора

$$\lg\alpha_{ik}^{1\cdots n}=\lg\alpha_{ik}^{ik}+\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i\neq k}}^{n}\left(\frac{\partial\lg\alpha_{ik}}{\partial x_j}\right)_{P(T),\,x_i^{ik}}x_j. \quad (2)$$