

Айме МЕЙСТЕР, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

В статье [1] рассмотрены закономерности изменения $-\Delta\bar{U}_1$ (дифференциальных мольных изменений внутренней энергии адсорбата) в зависимости от молекулярной структуры *n*-алканов, *n*-алкенов и *n*-алкинов C_6-C_{10} на графитированной термической саже (ГТС). В настоящей работе приводятся аналогичные данные для монозамещенных алкилциклопентанов, -пентенов, -гексанов и -гексенов C_6-C_{11} .

Необходимые значения $-\Delta\bar{U}_1$ для *n*-алканов рассчитаны по уравнению $-\Delta\bar{U}_1 = 10,63 + 4,98 n$ кДж/моль (табл. 2 [1]). На основе полученных результатов с помощью уравнения (3) [1] вычисленные величины $-\Delta\bar{U}_1$ для циклических углеводородов сведены в табл. 1. Данные табл. 1 показывают, что существует линейная зависимость между значениями $-\Delta\bar{U}_1$ и числом атомов углерода в молекуле, которая описывается уравнением

$$-\Delta\bar{U}_1 = a_0 + a_1 n. \quad (1)$$

Значения констант a_0 и a_1 рассчитаны методом наименьших квадратов (табл. 2).

При равном числе атомов углерода в молекуле для *n*-алкилциклопентанов и -пентенов характерны более высокие значения индексов удерживания (I), изостерических теплот адсорбции ($q_{st,1}$) и $-\Delta\bar{U}_1$ по сравнению с соответствующими соединениями с шестичленными циклами.

Разветвление боковой цепи приводит к понижению значений I , $q_{st,1}$ и $-\Delta\bar{U}_1$ по сравнению с соответствующими углеводородами с нормальной алкильной группой у цикла. Это объясняется уменьшением числа контактирующих центров между углеводородом и ГТС при разветвлении заместителя. Так, изобутилциклогексан и изобутилциклогексен обладают более низкими значениями $q_{st,1}$ и $-\Delta\bar{U}_1$, чем *n*-бутилзамещенные производные этих углеводородов.

Значения I , $q_{st,1}$ и $-\Delta\bar{U}_1$ изученных циклопентенов и циклогексенов зависят от длины и положения заместителя. По мере удаления боковой цепи от кратной связи циклопентенового цикла — из положения 1 в положение 3 — значения I для метил-, этил- и пропилциклопентенов уменьшаются, для бутил-, пентил- и гексилциклопентенов увеличиваются, а значения $q_{st,1}$ и $-\Delta\bar{U}_1$ уменьшаются для всех гомологов.

В группе изомерных *n*-алкилциклогексенов при равном числе атомов

Таблица 1

Дифференциальные молярные изменения внутренней энергии адсорбции ($-\Delta U_1$) для алкилциклоалканов и алкилциклоалкенов C_6-C_{11} на ГТС при малом заполнении поверхности, $кДж/моль^*$

Название адсорбата	— ΔU_1 , кДж/моль							Среднее значение — ΔU_1 , кДж/моль
	Температура, °С							
	100 и 125	125 и 150	150 и 175	175 и 200	200 и 225	225 и 250	250 и 275	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Метилциклопентан	35,58	35,06						35,32*
Этилциклопентан		41,42	40,56					40,99
n-Пропилциклопентан			48,64	47,90				48,27
n-Бутилциклопентан				50,83	51,52			51,18
n-Пентилциклопентан					56,90	56,24		56,57
n-Гексилциклопентан						62,09	61,88	61,99
Метилциклогексан	38,77	40,05						39,41**
Этилциклогексан			43,97	43,69				43,83
n-Пропилциклогексан				48,00	50,76			49,38
Изопропилциклогексан			47,62	48,22				47,92
n-Бутилциклогексан					55,74	56,80		56,27
Изобутилциклогексан					52,10	51,48		51,79
Втор. бутилциклогексан					53,64	52,22		52,93
n-Гексилциклогексан							65,48	65,48
1-Метил-1-циклопентен	40,26	40,48						40,37
3-Метил-1-циклопентен	35,49	35,73						35,61
1-Этил-1-циклопентен		42,82	43,30					43,06
3-Этил-1-циклопентен		41,37	41,49					41,43
1-n-Пропил-1-циклопентен			48,51	47,67				48,09
3-n-Пропил-1-циклопентен			46,33	45,64				45,99
1-Изопропил-1-циклопентен			45,59					45,59
3-Изопропил-1-циклопентен			45,58	44,79				45,19
1-n-Бутил-1-циклопентен				51,93	52,03			51,98
3-n-Бутил-1-циклопентен				50,88	50,85			50,87
1-Изобутил-1-циклопентен				47,92	47,86			47,89
1-n-Пентил-1-циклопентен					57,70	56,59		57,15
3-n-Пентил-1-циклопентен					55,38	54,89		55,14
1-Изопентил-1-циклопентен					54,75	53,68		54,22
1-n-Гексил-1-циклопентен						61,22	61,71	61,47
3-n-Гексил-1-циклопентен						60,99	60,85	60,92
Циклогексен	37,31	36,80						37,06**
1-Метил-1-циклогексен		42,32	43,27					42,80
3-Метил-1-циклогексен		39,51	40,12					39,82
4-Метил-1-циклогексен		42,14	42,69					42,42
1-Этил-1-циклогексен			44,76	45,47				45,12
3-Этил-1-циклогексен			45,44	44,41				44,93
4-Этил-1-циклогексен			47,26	45,94				46,60
1-n-Пропил-1-циклогексен					49,66	49,86		49,76
3-n-Пропил-1-циклогексен					50,55	50,92		50,74
4-n-Пропил-1-циклогексен					50,99	50,88		50,94
1-Изопропил-1-циклогексен				45,74	47,53			46,64
3-Изопропил-1-циклогексен				48,07	49,88			48,98
1-Аллил-1-циклогексен			47,11	48,00				47,56
3-Аллил-1-циклогексен				49,78	50,01			49,90
1-n-Бутил-1-циклогексен					54,05	53,43		53,74
3-n-Бутил-1-циклогексен					54,50	54,43		54,47
4-n-Бутил-1-циклогексен					56,54	55,85		56,20
1-Изобутил-1-циклогексен					51,18	52,51		51,85
3-Изобутил-1-циклогексен					53,05			53,05

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1-Втор. бутил-1-циклогексен					53,88	50,64		52,26
3-Втор. бутил-1-циклогексен					51,75	52,98		52,37
1-н-Пентил-1-циклогексен						58,71	65,49	62,10
3-н-Пентил-1-циклогексен						59,96	60,91	60,44

* Вычислены по индексам удерживания [2].

** $-\overline{\Delta U}_1$, по литературным данным [3]: для метилциклопентана 31,3, метилциклогексана 35,8, циклогексена 33,3 кДж/моль.

Таблица 2

Константы уравнения (1) для циклоалканов и циклоалкенов

Гомологический ряд	a_0	a_1
н-Алкилциклопентаны C_6-C_{11}	4,61	5,23
н-Алкилциклогексаны C_7-C_{12}	1,67	5,35
Изоалкилциклогексаны C_9-C_{10}	13,09	3,87
1-н-Алкил-1-циклопентены C_6-C_{11}	13,52	4,33
3-н-Алкил-1-циклопентены C_6-C_{11}	6,42	4,93
1-Изоалкил-1-циклопентены C_8-C_{10}	10,40	4,32
1-н-Алкил-1-циклогексены C_7-C_{11}	4,38	5,08
4-н-Алкил-1-циклогексены C_7-C_{10}	10,21	4,57

углерода в молекуле значения I , $q_{st,1}$ и $-\overline{\Delta U}_1$ увеличиваются в порядке: 1-, 3- и 4-н-алкил-1-циклогексены.

Величины $-\overline{\Delta U}_1$ для изученных соединений могут быть рассчитаны из значений $-\overline{\Delta U}_1$ соответствующих n -алканов по следующим уравнениям:

$$n\text{-алкилциклопентаны: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1\text{ н-алкан}} - 1,47 + 0,05 n,$$

$$n\text{-алкилциклогексаны: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1\text{ н-алкан}} - 2,43 + 0,08 n,$$

$$\text{изоалкилциклогексаны: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1\text{ н-алкан}} - 1,92 - 0,06 n,$$

$$1\text{-н-алкил-1-циклопентены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1\text{ н-алкан}} + 0,75 - 0,19 n,$$

$$3\text{-н-алкил-1-циклопентены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1\text{ н-алкан}} - 1,19 - 0,02 n,$$

$$1\text{-изоалкил-1-циклопентены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1\text{ н-алкан}} - 2,45 + 0,04 n,$$

$$1\text{-н-алкил-1-циклогексены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1\text{ н-алкан}} - 0,88 - 0,06 n,$$

$$\{3\text{-н-алкил-1-циклогексены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1\text{ н-алкан}} - 1,98 + 0,05 n,$$

$$4\text{-н-алкил-1-циклогексены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1\text{ н-алкан}} - 0,27 - 0,11 n.$$

Выводы

Рассчитаны дифференциальные молярные изменения внутренней энергии адсорбата $-\overline{\Delta U}_1$ для монозамещенных алкилциклопентанов, -пентенов, -гексанов и -гексенов C_6-C_{11} на ГТС и рассмотрены закономерности их изменения в зависимости от числа атомов углерода в молекуле, а также структуры и положения боковой цепи.

Значения $-\overline{\Delta U}_1$ увеличиваются линейно с числом атомов углерода (n) в молекуле. Приведены уравнения зависимостей между $-\overline{\Delta U}_1$ и n . Разветвление боковой цепи приводит к понижению значений $-\overline{\Delta U}_1$ по сравнению с соответствующими углеводородами с нормальной алкильной группой у цикла. Величины $-\overline{\Delta U}_1$ уменьшаются по мере удаления боковой цепи от кратной связи из положения 1 в положение 3 в цикло-

пентеновом цикле. При равном числе атомов углерода в молекуле значения $-\overline{\Delta U}_1$ изомерных *n*-алкилциклогексенов увеличиваются в порядке: 1-, 3- и 4-*n*-алкил-1-циклогексены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейстер А., Ранг С., Эйзен О. Исследование адсорбции *n*-алкенов и *n*-алкинов на графитированной термической саже. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 1, с. 15—22.
2. Ранг С., Мейстер А., Эйзен О. Исследование адсорбции циклических углеводородов на графитированной термической саже газохроматографическим методом. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1975, т. 24, № 3, с. 197—205.
3. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., 1975, с. 369.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
17/XI 1978

Aime MEISTER, Silvia RANG, O. EISEN

TSÜKLILISTE SÜSIVESINIKE ADSORPTSIOONI TERMILISELT GRAFIIDITUD TAHMAL

Artiklis on esitatud monoasendatud tsüklopentaanide, tsüklopenteenide, tsükloheksaanide ja tsüklohekseenide C_6-C_{11} adsorptsiooni diferentsiaalsete siseenergia moolmuutuste ($-\overline{\Delta U}_1$) arvutamise tulemused. On leitud, et $-\overline{\Delta U}_1$ väärtused suurenevad süsinikuaatomite arvu suurenedes lineaarselt, ja esitatud vastavate sõltuvuste võrrandid. Võrdse süsinikuaatomite arvu puhul molekulis vähenevad isomeersetes *n*-alküültsüklopenteenide $-\overline{\Delta U}_1$ väärtused külghela nihkudes asendist 1 asendisse 3. Isomeersetes *n*-alküültsüklohekseenide $-\overline{\Delta U}_1$ väärtused suurenevad järjekorras 1-, 3- ja 4-*n*-alküül-1-tsükloheksen.

Aime MEISTER, Silvia RANG, O. EISEN

INVESTIGATION OF ADSORPTION OF CYCLIC HYDROCARBONS ON GRAPHITIZED THERMAL CARBON BLACK

The differential molar changes of internal energy $-\overline{\Delta U}_1$ at low surface coverages on graphitized thermal carbon black for mono-substituted cyclopentanes, cyclopentenenes, cyclohexanes and cyclohexenenes C_6-C_{11} have been calculated and correlated with the molecular structure of isomers.

The $-\overline{\Delta U}_1$ values increase linearly along with increasing the number of carbon atoms in the molecule *n* for homologous series. The constants of equations for these straight lines are calculated. At equal *n* the $-\overline{\Delta U}_1$ values decrease with the shift of the side chain from the position 1 to the position 3 in *n*-alkylcyclopentene series; for *n*-alkylcyclohexenes they increase in the following order: 1-, 3-, 4-*n*-alkyl-1-cyclohexenes.