

УДК 539.196: 536.758

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. МОДЕЛЬ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ

© 2002 А.Л.Бессонов*, Г.Б.Литинский*

В рамках модели заторможенного вращения молекул из температурных зависимостей факторов Кирквуда вычислены параметры ΔW потенциалов заторможенного межмолекулярного вращения молекул уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, каприловой и пеларгоновой кислот. Зависимость ΔW от длины углеводородного радикала немонотонна – проходит через максимум? – что связано с увеличением гибкости радикала с ростом его длины. Наличие двух линейных участков на зависимостях $\ln g_k(T) - 1/T$ обусловлено взаимодействиями следующих за ближайшими (вторых) соседей.

Описание диэлектрических свойств полярных жидкостей основано на уравнении Кирквуда-Фр?лиха [1]:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)^2} = y g_k(y) \quad (1)$$

где: ε – диэлектрическая проницаемость (ДП), $\varepsilon_\infty = 1.05 n^2$ – электронный вклад в ДП, n – показатель преломления жидкости, $y = 4\pi/9\rho\beta\mu^2$ – параметр диполь-дипольного взаимодействия, ρ – плотность, $\beta = (kT)^{-1}$, μ – дипольный момент молекулы, $g_k(y)$ – фактор Кирквуда, который пропорционален среднему косинусу угла между дипольными моментами двух частиц $\langle \cos y \rangle$ и характеризует ближний ориентационный порядок в жидкостях. Вычисление $g_k(y)$ представляет большие трудности даже для простейших модельных систем типа дипольных твердых сфер [2], поэтому обычно решают обратную задачу: по экспериментальным данным о ДП ε , ε_∞ и плотности из уравнения (1) вычисляют фактор Кирквуда $g_k(y)$, и исходя из его величины и зависимости от температуры подбирают более или менее правдоподобную модель ближнего порядка в жидкости.

Анализ температурной зависимости $g_k(T)$ обычно проводят в рамках квазихимических моделей [3], которые учитывают лишь сильные притягивающие взаимодействия типа водородных связей и полностью игнорируют силы отталкивания, что приводит в ряде случаев к неверным выводам и различным недоразумениям [4,5].

Влияние отталкивательных взаимодействий – формы молекул – на диэлектрические свойства полярных жидкостей можно провести в рамках модели заторможенного вращения молекул [2,4]. В рамках этой модели, в частности, удастся оценить параметры потенциалов межмолекулярного вращения. Так, в предыдущих работах [4,5] нами были вычислены барьеры межмолекулярного вращения для ряда полярных жидкостей (спирты, кетоны и низшие карбоновые кислоты) и оценен вклад стерических взаимодействий в величину этих барьеров.

В этой работе мы продолжим анализ диэлектрических свойств карбоновых кислот общей формулы $C_nH_{2n}O_2$ и в дополнение к рассмотренным ранее уксусной, пропионовой и масляной ($n=2, 3, 4$) вычислим соответствующие характеристики для валериановой, каприловой и пеларгоновой ($n=5, 8$ и 9) кислот. Вычисления основаны на экспериментальных данных о температурной зависимости ДП этих кислот, приведенных в литературе [6]. Расширение круга исследуемых кислот позволит уточнить сделанные ранее [5] выводы о структуре и динамике молекул в этих жидкостях.

Первое уточнение касается поведения $g_k(T)$. Для высших кислот зависимость $\ln g_k(T) - 1/T$ имеет выраженную точку перегиба и состоит из двух прямых линий, с

* Харьковский институт танковых войск при НТУ "ХПИ"

разными углами наклона. Более детальное рассмотрение показывает, что подобная (хотя и менее выраженная) картина имеет место и для низших кислот. Как показано ранее [4,5], линейная зависимость $\ln g_k(T)$ от $1/T$ обусловлена “стопочной” упаковкой соседних молекул кислот, аналогичной упаковке плоских молекул типа ацетона или нитрометана, и имеет вид:

$$\ln g_k(T) \sim \Delta W / RT, \quad (2)$$

где: $\Delta W = W_g - W_t$ – разница энергий гош- и транс-конфигураций димера (см. рис.2 в работе [5]).

Следует заметить, что в отличие от кетонов или нитроалканов, в кислотах благодаря образованию двух водородных связей $C=O \cdots H-O-C$ центры молекул сильно смещены относительно друг друга, а дипольные моменты в такой транс-конфигурации антипараллельны и *дестабилизируют* димер. Вращения молекул в таком димере при низких температурах $\sim T_{пл}$ приводит к росту фактора Кирквуда с температурой и описывается уравнением (2) с $\Delta W = \Delta W_1$. Величина ΔW_1 определяется, таким образом, энергией двух водородных связей (барьеры W_1 в работе [5] на рис.2), уменьшенные на величину диполь-дипольного взаимодействия двух антипараллельных диполей, а также величиной барьера W_2 , который связан со стерическими силами – размером углеводородного радикала R . Эти величины рассчитаны по низкотемпературным линейным участкам на зависимостях $\ln g_k(T) - 1/T$ и приведены в таблице 1. Как видно из данных табл.1, величина ΔW_1 немонотонно зависит от длины радикала (числа атомов углерода n): вначале растет с ростом n , а затем, начиная с $n=5$, уменьшается. Одна из возможных причин этого явления – увеличение гибкости углеводородной цепи ("пентановый эффект") благодаря которому уменьшается величина барьера W_2 и, как следствие, ΔW_1 . Следует также сказать, что некоторые из приведенных в табл.1 величин (они отмечены звёздочкой) носят оценочный характер, поскольку получены экстраполяцией имеющихся данных в экспериментально неисследованную температурную область.

Таблица 1. Параметры ΔW межмолекулярного вращения карбоновых кислот (кДж/ моль)

Кислота	ΔW_1	ΔW_2	Кислота	ΔW_1	ΔW_2
$C_2H_4O_2$	6.2	8.6	$C_5H_{10}O_2$	5.2	7.9
$C_3H_6O_2$	6.9*	9.7	$C_8H_{16}O_2$	6.9	10.6
$C_4H_8O_2$	7.1*	10	$C_9H_{18}O_2$	4.8	7.2*

Природа второго линейного участка на зависимостях $\ln g_k(T) - 1/T$ связана, по видимому, с взаимодействиями с более удалёнными соседями. Можно полагать, что с ростом температуры и увеличением подвижности димеров, кроме вращений в Н-связанном димере становятся существенными взаимодействия с третьей, входящей в другой димер, молекулой. Эта третья молекула имеет транс-конфигурацию по отношению к первой, а их центры находятся на одной линии, как в димерах кетонов. При этом расстояние между центрами несвязанных молекул может быть сравнимо с расстоянием в димере и уже их взаимные вращения начинают определять температурную зависимость $g_k(T)$. Вращения таких двух водородно-несвязанных молекул описываются тем же потенциалом $W(\varphi)$, что и вращения в Н-связанном димере, с той лишь разницей, что диполь-дипольные силы теперь *стабилизируют* транс-конфигурацию, увеличивая тем самым барьер W_1 (рис.2 из [5]) и следовательно, $\Delta W = \Delta W_2$. Если предложенная картина верна, то, поскольку дипольные моменты всех кислот равны ($\mu = 1.5 D$), разница между величинами ΔW_2 и ΔW_1 должна быть приблизительно постоянной и равной удвоенной энергии диполь-дипольного взаимодействия молекул. Именно это и демонстрируют рассчитанные по экспериментальным данным и приведенные в табл.1 параметры ΔW_2 : для рассматриваемых кислот ($\Delta W_2 - \Delta W_1$) $\approx 2.5-3$ кДж/ моль, что дает энергию дипольных взаимодействий

~1.5 кДж/ моль, которая согласуется с оценкой энергии дипольных взаимодействий в трет-бутил хлориде [5].

Литература

1. Фр?лих Г. Теория диэлектриков. М.: ИЛ. 1960. 251 с.
2. Литинский Г.Б. Ж. структ. химии. 1998. Т.39. №5. С.843-850.
3. Дуров В.А. В кн. Исследование строения, теплового движения и свойств жидкостей./ Под ред. Шахпаронова М.И., Филиппова Л.П. М.: Изд-во МГУ, 1986. С.35.
4. Литинская В.В., Литинский Г.Б. Модель заторможенного вращения молекул для описания диэлектрических свойств полярных жидкостей. Харьков: 1987. 16 с. Деп. в УкрНИИИТИ 22.09.87, 2656-Ук-87.
5. Литинский Г.Б. Химическая физика. 1998. Т.18. №2. С.55-59.
6. Mognaschi E.R., Chierico A. "18 Int. Conf. Conduct. and Breakdown Dielec. Liq., Pavia, 24-27 July, 1984, Conf. Rec." (N.Y.1984), P.308-312.

Поступила в редакцию 12 мая 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). A.L.Bessonov, G.B.Litinskiy. Dielectric properties of carbonic acids. The model for the hindered molecular rotation.

Within the framework of hindered molecular rotation model the temperature dependences of the Kirkwood factors of some fatty carbonic acids (R-COOH) have been analysed. From these temperature dependences the values of parameters ΔW of hindered intermolecular rotation of carbonic acids are calculated.