

УДК 541.135

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАММА-БУТИРОЛАКТОНА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 5 – 125 °С

© 2006 Т. В. Черножук, О. Н. Калугин

Экспериментально определена диэлектрическая проницаемость гамма-бутиролактона (γ -БЛ) в интервале температур 5 – 125 °С. На основании анализа абсолютных значений и температурной зависимости фактор корреляции Кирквуда, а также выполненных квантово-химических расчетов показано, что при низких температурах ведущим структурным мотивом жидкого γ -БЛ является образование Н-связанного димера с антипараллельной ориентацией дипольных моментов молекул. При температурах выше ~100 °С γ -БЛ можно рассматривать как жидкий диэлектрик с хаотичным распределением молекулярных дипольных моментов в пространстве.

Гамма-бутиролактон (γ -БЛ), $C_4O_2H_6$ как апротонный растворитель с широким интервалом жидкого состояния (-43.5 – +204.0 °С) [1], относительно высокой диэлектрической проницаемостью $\epsilon(25^\circ\text{C})=39$ [1] и широким электрохимическим окном (-1.7 – +2.7 В) [2], интенсивно используется в электрохимических исследованиях для конструирования химических источников тока (ХИТ), в частности, литий-ионных аккумуляторов [2,3]. Одной из важнейших проблем электрохимии ХИТов является расширение температурного интервала их эксплуатации. Для решения этой проблемы необходима информация о физико-химических свойствах соответствующих неводных растворителей в широком интервале температур. К сожалению, подобного рода надежная информация о диэлектрической проницаемости (ДП) γ -БЛ в литературе отсутствуют. Исходя из этого в настоящей работе была экспериментально определена диэлектрическая проницаемость γ -БЛ в интервале 5 – 125 °С с шагом 10 °С. Следует отметить, что данные по температурной зависимости ДП кроме чисто практического интереса, дают возможность с привлечением теории жидких диэлектриков [4,5] выяснить характер межмолекулярных взаимодействий в жидкости и влияние температуры на ее структурную организацию.

Экспериментальная часть



Рис. 1. Фотография ячейки для диэлектрических измерений жидкостей.

γ -БЛ в течение нескольких суток выдерживали над предварительно прокаленными молекулярными ситами с диаметром пор 0.4 нм, а затем перегоняли под вакуумом, отбирая среднюю фракцию. Чистоту растворителя контролировали по удельной электропроводности ($3 \cdot 10^{-8}$ См·см⁻¹) и плотности (1.1240 г·см⁻³) при 25 °С. Литературные данные соответственно равны $2.5 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹ [6] и 1.1242 г·см⁻³ [7]. Таким образом, полученный нами γ -БЛ содержал значительно меньше проводящих примесей, чем известный литературный образец, что чрезвычайно важно для диэлектрического эксперимента.

ДП γ -БЛ была определена по данным экспериментально измеренной емкости специально сконструированной диэлектрической ячейки (рис. 1). Все измерения емкости в настоящей работе были выполнены на частоте 10 кГц с использованием моста переменного тока Р 5083 с максимальной систематической погрешностью 1%.

Диэлектрическая ячейка (рис. 1) представляла собой цилиндрический конденсатор, состоящий из двух коаксиальных платиновых цилиндров с радиусами R_1 и R_2 и высотой L . Емкость цилиндрического конденсатора, пространство между обкладками которого заполнено диэлектриком с диэлектрической проницаемостью ϵ , определяется уравнением [8]

$$C_{cell} = 2\pi\epsilon\epsilon_0 L / \ln(R_2/R_1). \quad (1)$$

С учетом утечек тока через тоководы и термостатирующую жидкость термостата, для экспериментально определяемой емкости ячейки можно записать

$$C_{exp} = C_{cell} + C_{dr} = K_{cell}\epsilon + C_{dr}, \quad (2)$$

где K_{cell} и C_{dr} постоянные, зависящие от температуры (K_{cell}), типа термостатирующей жидкости, а также конкретного конструктивного расположения ячейки и тоководов ячейки и измерительного моста (C_{dr}). Для нахождения постоянных K_{cell} и C_{dr} для всех исследованных температур, которые обеспечивались набором из шести водных и двух масляных термостатов, ячейка была предварительно откалибрована по трем стандартам: воздуху и диметилформамиду (ДМФ) (5 – 125 °С), а также диметилсульфоксиду (ДМСО) (25 – 125 °С). ДП сухого воздуха, ДМСО и ДМФ рассчитывали по уравнениям (3) – (5)

$$\epsilon = 1.00058 - 2.0 \cdot 10^{-6} \cdot t \quad [8], \quad (3)$$

$$\epsilon = -4.35842 \cdot 10^6 / T^2 + 4.04966 \cdot 10^4 / T - 40.3962 \quad [9], T = t + 273.15, \quad (4)$$

$$\epsilon = 41.32 - 0.1883 \cdot t + 7.534 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 2.957 \cdot 10^{-6} \cdot t^3. \quad (5)$$

Полином (5) был получен обработкой по МНК экспериментальных данных [10].

Экспериментальные значения ДП γ -БЛ, определенные по уравнению (2), представлены в таблице 1. Полученные нами данные при 25 °С хорошо согласуются с литературными: 39.0 [1, 3], 39.1 [2], 41.7 [6], 40.0 [11], 41.3 [12], 41.6 [13].

Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) γ -БЛ при различных температурах

| $t, ^\circ\text{C}$ | Эксперимент | По ур. (6) | По ур. (7) |
|---------------------|-------------------|------------|------------|
| 5 | 43.8 ₉ | 43.9 | 43.8 |
| 15 | 42.2 ₅ | 42.6 | 42.6 |
| 25 | 41.6 ₇ | 41.4 | 41.4 |
| 35 | 40.5 ₇ | 40.2 | 40.2 |
| 45 | 38.9 ₆ | 39.0 | 39.0 |
| 55 | 37.7 ₉ | 37.8 | 37.8 |
| 65 | 36.4 ₇ | 36.6 | 36.6 |
| 75 | 35.4 ₂ | 35.4 | 35.4 |
| 85 | 34.0 ₂ | 34.2 | 34.2 |
| 95 | 32.9 ₁ | 33.0 | 33.0 |
| 105 | 31.7 ₄ | 31.8 | 31.8 |
| 115 | 30.7 ₆ | 30.6 | 30.6 |
| 125 | 29.3 ₉ | 29.4 | 29.4 |

Экспериментальные данные по ДП γ -БЛ (таблица 1, колонка 2) практически с одинаковой дисперсией аппроксимации (σ_{ap}) могут быть описаны полиномами первой (ур. (6), таблица 1, колонка 3, $\sigma_{ap} = 0.19$) и второй (ур. (7), таблица 1, колонка 4, $\sigma_{ap} = 0.20$) степеней:

$$\epsilon = 44.4362 - 0.1205 \cdot t, \quad (6)$$

$$\epsilon = 44.4719 - 0.1222 \cdot t + 1.2652 \cdot 10^{-5} \cdot t^2. \quad (7)$$

Обсуждение результатов

Согласно теории Онзагера-Киркувуда-Фрелиха (ОКФ) [4,5], ориентационная часть ДП жидкого диэлектрика ($\epsilon - \epsilon_\infty$) связана с вакуумным дипольным моментом молекулы μ_v соотношением

$$(\epsilon - \epsilon_\infty) = \frac{4\pi N_A \epsilon (\epsilon_\infty + 2)^2}{9k_B T V_M (2\epsilon + \epsilon_\infty)} g_K \mu_v^2, \quad (8)$$

где ϵ_∞ – деформационная диэлектрическая проницаемость жидкости, N_A , k_B – постоянные Авогадро и Больцмана, V_M – молярный объем, T – температура, g_K – фактор корреляции

Кирквуда, характеризующий ориентационные корреляции дипольных моментов молекул жидкости.

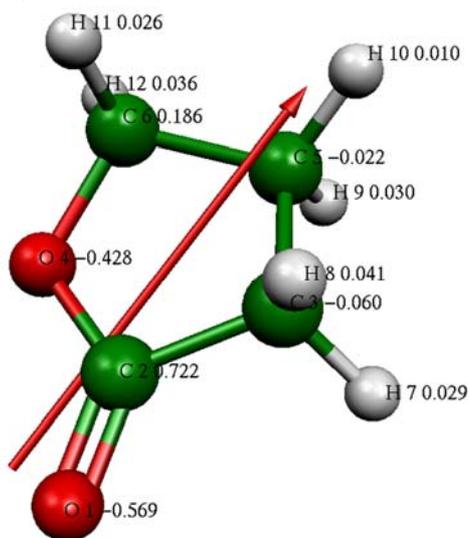


Рис. 2. Взаимное расположение дипольного момента и атомов молекулы γ -БЛ в пространстве, а также эффективные заряды на атомах (по результатам *ab initio* B3LYP/6-31+G(d) расчетов).

достаточно большие отрицательные заряды ($-0.57|e|$ и $-0.43|e|$, соответственно). С другой стороны, метиленовая группа C(6)H(11)H(12), связанная с эфирным кислородом, обладает достаточно высоким положительным суммарным зарядом ($+0.25|e|$), что создает условия для участия атомов водорода этой CH_2 -группы в образовании межмолекулярных водородных связей. Действительно, по результатам полуэмпирических AM1 расчетов димера $(\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_6)_2$ в газовой фазе (рис. 3) установлено, что наиболее энергетически выгодное расположение молекул сопровождается возникновением двух Н-связей между атомами водорода вышеуказанной метиленовой группы и эфирного кислорода соседних молекул с образованием шестичленного цикла. Согласно классификации [15], образованная Н-связь А–Н \cdots В с углом $\angle\text{АНВ} = 146.9^\circ$ и длиной $d(\text{Н}\cdots\text{В})=0.233$ нм относится к слабой. Однако следует учесть, что связей образуется две и это сопровождается почти десятикратным (по результатам AM1 расчетов) уменьшением эффективного дипольного момента: с 4.55 D для изолированной молекулы до 0.48 D для димера.

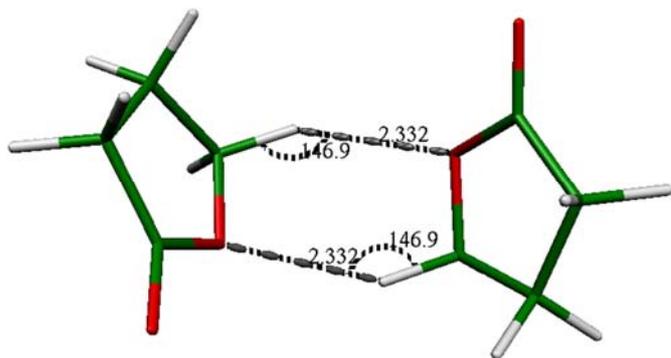


Рис. 3. Строение димера $(\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_6)_2$ в газовой фазе (по результатам полуэмпирических AM1 расчетов). Длина водородных связей дана в ангстремах.

$P = V_M(t)(\epsilon_\infty(t) - 1)/(\epsilon_\infty(t) + 2)$, считая деформационную поляризацию P независимой от температуры. Молярный объем γ -БЛ определяли по плотности, которую рассчитывали по уравнению

Молекула γ -БЛ обладает достаточно высоким дипольным моментом $\mu_v = 4.12$ D [1], что способствует возникновению дипольных ассоциатов в жидкости. Как показывают выполненные нами *ab initio* расчеты молекулы γ -БЛ (оптимизация геометрии – по методу B3LYP/6-31+G(d), расчет эффективных зарядов – по методу электростатического потенциала ChelpG [14]), вектор дипольного момента молекулы лежит практически в плоскости слегка изогнутого кольца, образованного эфирным кислородом (O4) и атомами углерода (C(2), C(3), C(5), C(6)) молекулы γ -БЛ (рис. 2). Такая ориентация дипольного момента создает благоприятные условия для образования молекулярных ассоциатов с антипараллельной ориентацией диполей и плоско параллельным расположением молекул γ -БЛ по отношению друг к другу. При этом следует иметь в виду следующую особенность в распределении зарядов в молекуле γ -БЛ. С одной стороны, на атомах кислорода O1 и O4 сосредоточены

Для выяснения молекулярной организации жидкого γ -БЛ по уравнению (8) с использованием экспериментально определенных значений ДП (табл. 1, колонка 3) был рассчитан фактор Кирквуда g_K , температурная зависимость которого показана на рис. 4. Необходимую для расчетов деформационную ДП при 25 °С определяли исходя из показателя преломления на желтой линии натрия $\epsilon_\infty = 1.1 \cdot n_D^2$ ($n_D = 1.4348$ [1]). При других температурах величину ϵ_∞ вычисляли по уравнению Клаузиуса – Моссооти

$$d = 1.1488 - 9.898 \cdot 10^{-4} t, \quad (9)$$

полученному обработкой литературных данных [7] по МНК.

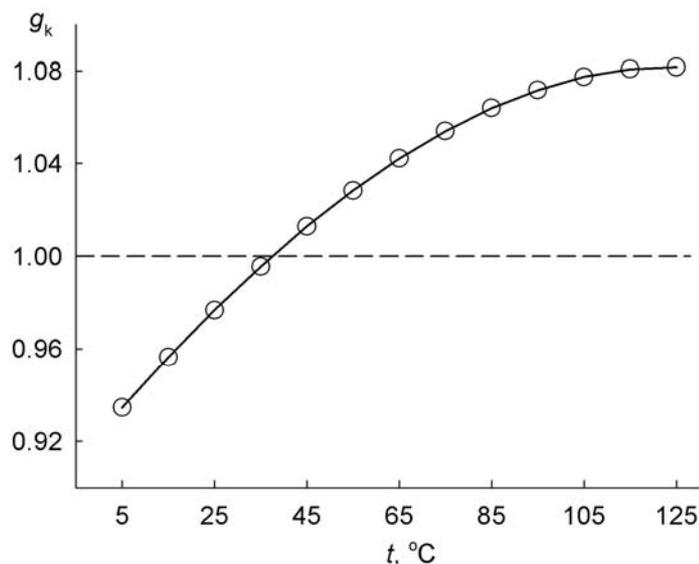


Рис. 4. Температурная зависимость фактора Кирквуда g_K жидкого γ -БЛ. Пунктирная линия соответствует значению $g_K = 1$.

кости, которые взаимно компенсируют друг друга.

Близость g_K γ -БЛ к единице (рис. 4), с учетом высокого дипольного момента молекулы и возможности образования дипольных ассоциатов, а также Н-связанных димеров свидетельствует о том, что в жидком γ -БЛ, по-видимому, реализуется случай с одновременным существованием разнонаправленных корреляций дипольных моментов, с параллельной и антипараллельной ориентацией. Причем увеличение g_K , хотя и незначительное, с ростом температуры в интервале 5 – 100 °C указывает на то, что ведущим мотивом ближнего порядка в жидком γ -БЛ являются димеры с антипараллельной ориентацией диполей молекул, образованные, вполне вероятно, с участием слабых водородных связей (рис. 3). Этот вывод согласуется с известным фактом более быстрого разрушения с ростом температуры пространственно локализованных межмолекулярных взаимодействий, к которым относятся и Н-связи, по сравнению с ненаправленными дальнедействующими [16], к примеру, электростатическими дипольными.

Обращает на себя внимание особенность расположения в пространстве карбонильных атомов кислорода (O1, рис. 2) молекул γ -БЛ, образовавших водородно-связанный димер (рис. 3): они оказываются открытыми для межмолекулярных взаимодействий с другими молекулами с преимущественно параллельной ориентацией диполей между ними. Это и обеспечивает взаимную компенсацию разнонаправленных дипольных корреляций в жидком γ -БЛ.

Эти выводы подтверждаются результатами исследования ИК-спектров жидкого γ -БЛ [11]. При разбавлении γ -БЛ в CCl_4 полоса валентных колебаний $\nu(C=O) \approx 1760 \text{ см}^{-1}$ становится существенно уже, отчетливо проявляется ее дублетный характер, полоса же валентных колебаний $\nu(C-O) \approx 1175 \text{ см}^{-1}$ кроме заметного уменьшения полуширины претерпевает непрерывный низкочастотный сдвиг (до 1155 см^{-1}). Таким образом, оба атома кислорода молекулы γ -БЛ оказываются вовлеченными в межмолекулярные взаимодействия в жидкой фазе.

Было бы логичным предположить, что при высоких температурах (выше 100 °C), после разрушения Н-связанных димеров, γ -БЛ можно рассматривать как жидкость с хаотичным распределением дипольных моментов в пространстве, о чем свидетельствует неизменность g_K с ростом температуры в интервале 100 – 125 °C.

Как видно из рис. 4, фактор g_K жидкого γ -БЛ меняется в пределах 0.93 – 1.08 в интервале 5 – 125 °C. Примечательно, что с ростом температуры скорость изменения фактора Кирквуда уменьшается и при температурах выше ~ 100 °C g_K практически перестает меняться с изменением температуры.

Согласно теории ОКФ [4,5], значения $g_K > 1$ указывают на преимущественно параллельную ориентацию дипольных моментов ближайших молекул в жидкости; если $g_K < 1$, преобладает тенденция к антипараллельной ориентации диполей. При $g_K \approx 1$ возможны два варианта: либо хаотичное распределение диполей, либо сосуществование нескольких различных типов ориентации диполей в жид-

Приложение

Все квантово-химические расчеты в настоящей работе выполнены с использованием программного пакета Gaussian 98 (Gaussian 98, Revision A.3, M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998).

Литература

1. Фиалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.
2. Barthel J., Gores H.-J. Solution Chemistry: A cutting Edge in Modern Electrochemical Technology, in: G. Mamontov, A. I. Popov. Chemistry of Nonaqueous Electrolyte Solutions. New York: VCH. 1994. Ch. 1. P. 1-148.
3. Xu K. Chem. Rev. 2004. V. 104. No. 10. P. 4303-4417.
4. Растворы неэлектролитов в жидкостях / М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер, В. А. Дуров и др. М.: Наука. 1989. 263 с.
5. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во ИЛ. 1960. 252 с.
6. Ue M. J. Electrochem. Soc. 1994. V.141. No. 12. P. 3336-3342.
7. Карапетян Ю.А., Придатко И.А., Чувашкин А.Н., Эйчис В.Н. Физико-химическое исследование неводных растворов ионофоров. Растворы перхлората лития в γ -бутиролактоне. Киев. политехн. ин-тут. Киев. 1987. 11 с. Деп. в УкрНИИТИ. 09.09.87. № 2344.
8. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов. 1972. 412 с.
9. Калугин О. Н., Нурэддин Исам, Вьюнник И. Н., Губский С. М. Журн. структ. химии. 1992. Т. 33. № 2. С. 88-95.
10. Sasaki Y., Ishii T., Watanabe S., Takizawa M. J. Chem. Soc. Jap. 1983. No. 3. P.332-336.
11. Перельгин И.С., Климчук М.А., Плахотник В.Н., Товмаш Н.Ф. Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1817-1822.
12. Werblan L., Suzdorf A., Lin E., Szymanski G., Lesinski J. Phys. Chem. 1985. V. 33. No. 7-8. P. 285-296.
13. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия. 1989. 256 с.
14. Breneman C.M., Wiberg K.B. J. Computat. Chem. 1990. V. 11. No. 3. P. 361-373.
15. G. A. Jeffrey. An Introduction to Hydrogen Bonding. New York: Oxford University Press. 1997. 298 p.
16. Самойлов О.Я., Уэдайра Х., Ястремский П.С. Журн. структ. химии. 1978. Т. 19. № 5. С. 814-817.

Поступила в редакцию 1 сентября 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). Т. V. Chernozhuk, O. N. Kalugin. Dielectric properties of gamma-butyrolactone in the temperature range 5–125 °C.

Dielectric constants of gamma-butyrolactone (γ -BL) in the temperature range 5 – 125 °C are determined experimentally. On the basis of analysis of the absolute values and temperature dependence of the Kirkwood correlation factor along with performed quantum chemical calculations it is shown that at low temperatures the leading structure motif of liquid γ -BL is formation of H-bonded dimer with antiparallel orientation of molecular dipole moments. At the temperatures above 100 °C γ -BL can be considered as a liquid dielectric with chaotic distribution of molecular dipole moments in the space.