

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДИПОЛИ МОЛЕКУЛ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А.А. Ашеко

Харьковский государственный университет
310077, Харьков, пл. Свободы, 4.

Выполнен расчет эффективных электрических дипольных моментов молекул ряда насыщенных углеводородов в газовой фазе от н-пентана до н-додекана включительно. В гомологическом ряду изученных н-алканов наблюдается тенденция к уменьшению дипольных моментов четных алканов и к увеличению дипольных моментов нечетных

алканов. Эффективные дипольные моменты н-алканов с числом атомов углерода в углеводородной цепи $n_c > 12$ не зависят от n_c . Величина их равна ≈ 0.9 Д. Показано, что величина $P_{эфф.}$ определяется конформационным составом равновесной смеси молекул н-алканов.

Экспериментальные исследования [1-4] взаимодействий микроволнового электромагнитного излучения с жидкими нормальными углеводородами показали, что в микроволновом диапазоне наблюдается релаксационная полоса поглощения. Обнаруженная диэлектрическая релаксация обусловлена существованием у молекул исследованных углеводородов электрических дипольных моментов и изменением под воздействием поля их взаимных ориентаций. Анализ полученных спектров и определение, в частности, наиболее вероятных взаимных ориентаций соседних молекул в жидкости требуют сведений о значениях постоянных диполей молекул в газовой фазе.

Экспериментальные данные о постоянном электрическом дипольном моменте молекул насыщенных углеводородов в парах пока что известны для изобутана ($P = 0.132$ Д) и н-пропана ($P = 0.082$ Д) [5]. Измерения выполнены с помощью эффекта Штарка с относительной погрешностью, не превышающей 0.2%. Определение методом Штарка диполей молекул высших алканов до сегодняшнего дня не представляется возможным ввиду сложности расшифровки спектров. Сведения о значениях дипольных моментов этих молекул в литературе отсутствуют.

Нами выполнен расчет электрических дипольных моментов энергетически устойчивых конформеров ряда углеводородов от н-пентана до н-додекана включительно. Расчет выполнен с помощью метода В.М.Татевского, который позволяет на основе экспериментальных значений дипольных моментов н-пропана и изобутана рассчитать значения дипольных моментов молекул углеводородов общей формулы C_nH_{2n+2} [6]. Метод основан на предположении, что дипольный момент молекулы представляет собой векторную сумму диполей отдельных С-С и С-Н связей:

$$\bar{P} = \sum_i \bar{P}_{(C-C)_i} + \sum_j \bar{P}_{(C-C)_j} + \sum_j \bar{P}_{(C-H)_j}.$$

Связи классифицированы с учетом первого химического окружения атомов углерода, каждому виду связи приписан свой дипольный момент.

Расчитывая дипольные моменты молекул насыщенных углеводородов, следует иметь в виду, что эти соединения являются системами с несколькими степенями свободы внутреннего вращения и представляют собой смесь поворотных изомеров, находящихся в динамичес-

ком равновесии. Дипольные моменты различных поворотных изомеров могут быть отличны друг от друга. Следовательно, дипольный момент, приходящийся на одну молекулу в газовой фазе, есть некоторая эффективная статистически усредненная величина

$$P_{\text{эфф}} = g \left(\sum_{i=1}^k c_i P_i^2 \right)^{1/2},$$

где P_i — электрический дипольный момент i -того конформера,
 c_i — относительная концентрация конформера $\left(\sum_{i=1}^k c_i = 1 \right)$;

k — число энергетически устойчивых конформеров;

g — фактор корреляции взаимных ориентаций диполей молекул.

Для газов, как правило, $g \approx 1$.

Относительная термодинамическая устойчивость конформеров определяется величиной конформационной свободной энтальпии $\Delta G_i = \Delta H_i - T \Delta S_i$. Здесь ΔG_i есть избыток свободной энтальпии i -й конформации по отношению к полностью трансoidной.

Значение энтальпии конформационных *транс-гош*-($T-G$) переходов ΔH_{T-G} , определяемые различными методами, для насыщенных углеводородов лежат в пределах 2000-3600 Дж/моль [7]. Величина ее зависит как от вида соединения, так и от положения С-С-связи, относительно которой рассматривается скошенное взаимодействие. Нами выполнен расчет для трех значений энтальпии конформационного перехода $\Delta H_{T-G} = 2500, 2900$ и 3300 Дж/моль. Расчет эффективных электрических дипольных моментов молекул исследованных углеводородов с помощью полученных значений равновесных концентраций конформеров показал, что значения эффективного диполя, приходящиеся на одну молекулу, в пределах ошибок опыта остаются постоянными при изменении ΔH_{T-G} от 2500 до 3300 Дж/моль. В дальнейшем мы будем пользоваться результатами расчета, полученными для $\Delta H_{T-G} = 3300$ Дж/моль.

Изменение энтропии ΔS_{T-G} при $T-G$ -переходе в первом приближении можно оценить по данным симметрии исходного и конечного конформеров с учетом их статистических весов и существования зеркальных форм. В этом случае энтропийные различия слагаются из энтропии смешения конформеров $R \ln n$ (n — статистический вес) и энтропии, связанной с изменением числа симметрии $R \ln \sigma$.

Разность энтропий i -го конформера и полностью трансoidного определялась по формуле:

$$\Delta S_i = (R \ln n_i - R \ln \sigma_i) - (R \ln n_{\text{транс}} - R \ln \sigma_{\text{транс}})$$

Здесь n_i и σ_i — статистический вес и число симметрии i -го конформера, $n_{\text{транс}}$ и $\sigma_{\text{транс}}$ — те же величины для полностью трансoidного конформера.

Методика и результаты расчетов состава равновесной смеси для исследованных углеводородов приведены в [8].

Результаты расчета температурной зависимости эффективных дипольных моментов молекул указанных выше n -алканов в газовой фазе представлены на рис. 1.

Погрешность значений $P_{\text{эфф}}$ не превышает 0.002Д. С ростом температуры в интервале 213-333 К перераспределение конформационного состава практически не сказывается на величине $P_{\text{эфф}}$.

На рис. 2 изображена зависимость величин $P_{\text{эфф}}$ от числа атомов углерода в углеводородной цепи молекул n -алканов в газовой фазе при температуре 293 К. Из графика следует, что в гомологическом ряду изученных n -алканов с ростом числа атомов углерода

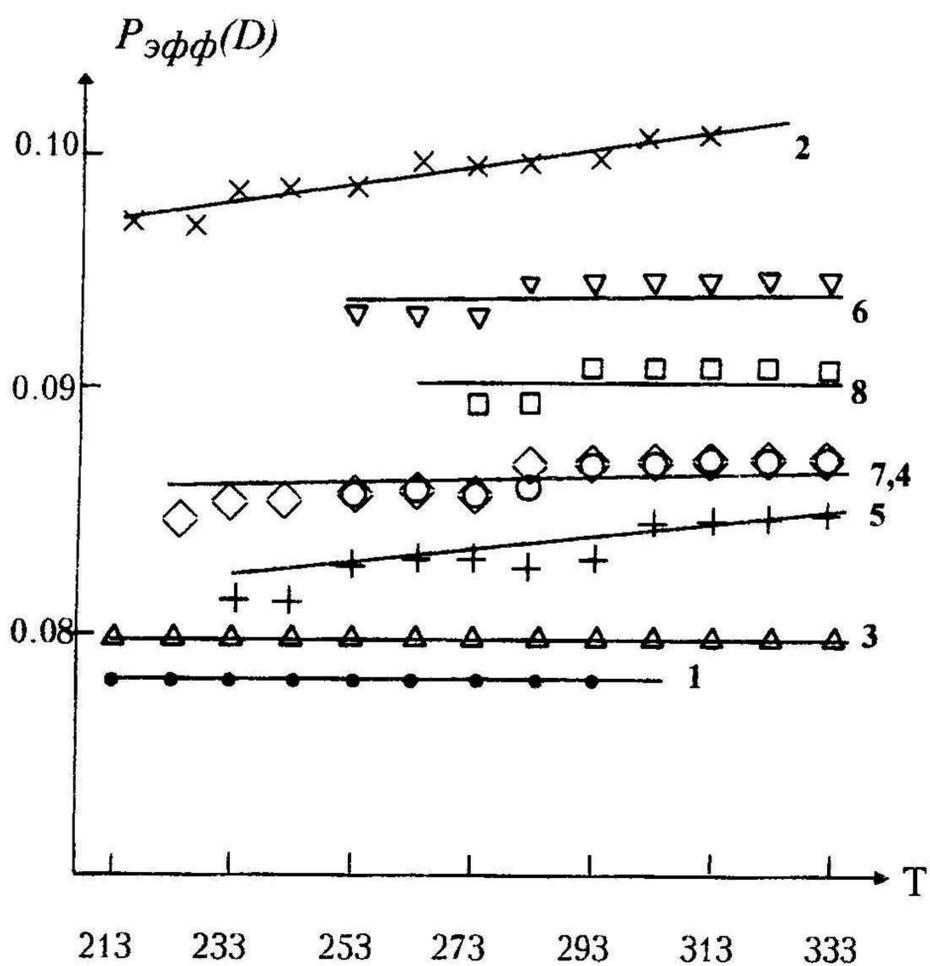


Рис. 1. Эффективные дипольные моменты молекул газообразных n-алканов в интервале температур 213-333 К: 1 — пентан, 2 — гексан, 3 — гептан, 4 — октан, 5 — нонан, 6 — декан, 7 — ундекан, 8 — додекан

формеров каждого из них. Рассмотрим нечетные алканы. В их равновесно-поворотной смеси присутствуют конформеры с двумя значениями дипольных моментов: $P_i=0.079$ Д и $P_i=0.136$ Д. Например, конформеры n-гептана TTTG и GTTG' имеют значения дипольных моментов $P_i=0.079$ Д и $P_i=0.136$ Д соответственно:



В табл. 1 приведены суммы концентраций конформеров нечетных n-алканов, имеющих значение $P_i=0.136$ Д при двух температурах.

Таблица 1

	213К	233К	253К	293К	333К
н-пентан	0%			0%	
н-гептан	1.1%				1.6%
н-нонан		5.5%			8.3%
н-ундекан			7.7%		10.6%

от $n_c=5$ до $n_c=12$ наблюдается тенденция к уменьшению дипольных моментов четных алканов и увеличению дипольных моментов нечетных алканов.

С увеличением длины углеводородной цепи разница между величинами $P_{эфф}$ молекул двух соседних членов гомологического ряда n-алканов уменьшается. При $n_c > 11$ дипольные моменты n-алканов в пределах ошибки определения не отличаются друг от друга. Так для молекул газообразного n-ундекана $P_{эфф}=0.087$ Д, а для молекул газообразного n-додекана $P_{эфф}=0.09$ Д. Можно полагать, что эффективные дипольные моменты молекул n-алканов с $n_c > 12$ в газовой фазе не зависят от n_c , а величина их составляет ~ 0.09 Д.

Характер зависимости величины $P_{эфф}$ от числа атомов углерода в гомологическом ряду n-алканов определяется, по-видимому, составом равновесно-поворотной смеси кон-

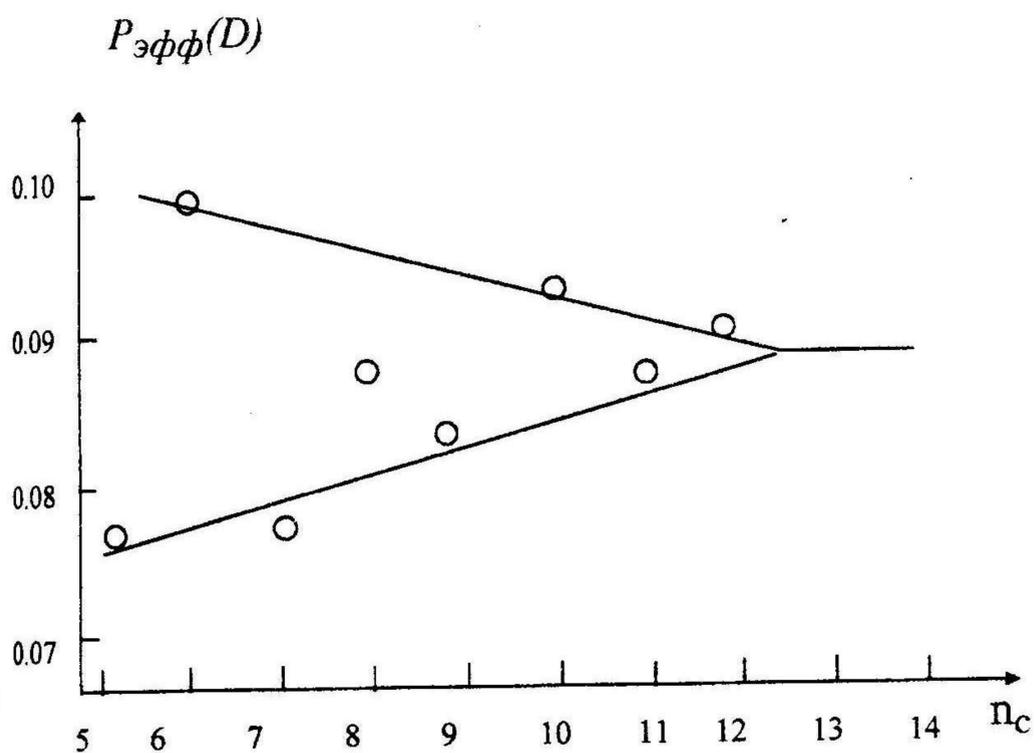


Рис. 2. Зависимость величины эффективных дипольных моментов молекул в парах *n*-алканов от длины углеводородной цепи

В равновесно-поворотной смеси молекул четных алканов присутствуют как полярные $P_i=0.111$ Д, так и неполярные $P_i=0.0$ Д конформеры. Например, для *n*-гексана конформеры TGT и TGG имеют значения дипольных моментов $P_i=0.0$ Д и $P_i=0.111$ Д, соответственно.



Суммарная концентрация неполярных конформеров *n*-гексана при 253 К около 21%, *n*-декана — около 31%. Соответственно, эффективный дипольный момент молекул *n*-декана в газовой фазе оказывается ниже, чем дипольный момент *n*-гексана.

Таким образом величина эффективного дипольного момента молекул *n*-алканов в газовой фазе определяется конформационным составом равновесно-поворотной смеси молекул *n*-алканов. С увеличением длины углеводородной цепи снижается молярная доля полярных конформеров алканов с четным числом атомов углерода, что приводит к уменьшению $P_{эфф}$. Возрастание молярной доли более полярных конформеров с $P_i=0.136$ Д приводит к росту эффективного дипольного момента молекул с увеличением числа атомов углерода для нечетных алканов. Эффективные дипольные моменты молекул *n*-алканов с $n_c \geq 12$ не зависят от длины углеводородной цепи. Величина их равна ≈ 0.9 Д.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] О.И.Иванова, Т.М.Усачева, М.И.Шахпаронов, А.А.Ашеко. Деп. №257584 ВИНТИ. — 19с.
- [2] О.И.Иванова, М.И.Шахпаронов, Т.М.Усачева, А.А.Ашеко Деп. №7959 — 84 ВИНТИ. — 11с.
- [3] О.И.Иванова, М.И.Шахпаронов, Т.М.Усачева, А.А.Ашеко. ЖФХ, 1985, №4, с.1006.
- [4] А.А.Ашеко, М.И.Шахпаронов, Т.М.Усачева. ЖФХ, 1986, №2, с.465.
- [5] O.R.Lide. J.Chem.Phys., 1960, 33, N5, p.1514.
- [6] В.М.Татевский. Строение молекул.-Москва, Химия, 1977. 512 с.
- [7] А.А.Петров. Стереохимия насыщенных углеводородов. Москва, Наука, 1981. 254 с.
- [8] А.А.Ашеко, О.И.Иванова. ЖФХ, 1989, № 11, с. 2892.

Из этих данных следует, что в равновесной смеси конформеров *n*-пентана молекулы со значением дипольного момента $P_i=0.136$ Д отсутствуют. В смеси конформеров *n*-гептана относительное содержание молекул с $P_i=0.136$ Д около 1%. С удлинением углеводородной цепи возрастает как количество, так и суммарная концентрация более полярных конформеров с $P_i=0.136$ Д. Это сопровождается ростом эффективного дипольного момента молекул нечетных *n*-алканов в газовой фазе. Можно показать, что и для четных алканов величина $P_{эфф}$ определяется конформационным составом равновесной смеси молекул.