

# ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И ВЗАИМНЫЕ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ ЖИДКИХ НОРМАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

А.А. Ашеко

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

С помощью экспериментальных данных о диэлектрических параметрах десяти жидких *n*-алканов от пентана до тетрадекана определены величины эффективных дипольных моментов молекул, ответственных за релаксационное поглощение электромагнитной энергии в микроволновом диапазоне длин волн. Проанализированы зависимости

величин  $P_{эф}^*$  от длины углеводородной цепи и от температуры. Показано, что с ростом температуры изменяется индуцированная составляющая эффективного дипольного момента молекул жидких алканов, которая зависит от числа межмолекулярных С-Н...С связей и взаимных ориентаций молекул.

Результаты выполненных нами исследований комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$  ряда жидких насыщенных углеводородов: *n*-пентана, *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана, *n*-нонана, *n*-декана, *n*-ундекана, *n*-додекана, *n*-тридекана и *n*-тетрадекана в микроволновом диапазоне длин волн приведены в работах [1,2]. Исследования выполнены на частотах 9.5 ГГц, 36.1 ГГц и 48.9 ГГц в интервале температур 213-333 К. Контроль степени чистоты объектов исследования и влияние примесей на результаты измерений описаны в [1,2]. Все изученные в [1,2] жидкие углеводороды обнаруживают в исследованном частотном диапазоне релаксационную полосу поглощения электромагнитных волн. Во всех случаях в пределах ошибок опыта релаксационный процесс описывается одним временем дипольной релаксации  $\tau_{PT}$  [2].

По данным о значениях  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  и  $\tau_{PT}$  [1,2] нами рассчитаны величины эффективных электрических дипольных моментов молекул исследованного в [1,2] ряда жидких углеводородов. Расчет проводился по формуле:

$$\left\langle (P_{эф}^*)^2 \right\rangle = \varepsilon'' \frac{27kTW}{4\pi N_A} \cdot \frac{1}{(\varepsilon' + 2)^2} \cdot \frac{1 + (\omega\tau_{PT})^2}{\omega\tau_{PT}}, \quad (1)$$

полученной в результате совместного решения уравнений Дебая и Онзагера относительно  $\langle (P_{эф}^*)^2 \rangle$  [3,4]. В уравнении (1):  $w/\rho$  — молярный объем, значения плотности  $\rho$  взяты из работы [5];  $N_A$  — число Авогадро,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\omega$  — круговая частота.

В табл. 1 представлена зависимость величин  $P_{эф}^*$  исследованных жидких *n*-алканов от температуры. Случайная ошибка в определении величины  $P_{эф}^*$  не превышает  $\pm 0.001$  Д. Расчет проводился для трех значений  $\varepsilon''$ , полученных на частотах 9.5 ГГц, 36.1 ГГц и 48.9 ГГц. Величины электрических дипольных моментов во всех трех случаях совпадают в пределах ошибок опыта.

Можно отметить, что дипольные моменты молекул жидких алканов в отличие от газообразных [6] растут в гомологическом ряду от пентана до ундекана. Для последующих *n*-алканов с числом атомов углерода в углеводородной цепи  $n_c \geq 12$  наблюдается тенденция к уменьшению  $P_{эф}^*$ .

Таблица 1. Величина эффективных электрических дипольных моментов  $P_{эф}^*$  исследованных алканов при температурах 213 - 333 К

Вещество	213 К	233 К	253 К	273 К	293 К	313 К	333 К
н-пентан	0.081	0.077	0.074	0.072	0.071	-	-
н-гексан	0.063	0.066	0.068	0.071	0.079	0.087	-
н-гептан	0.081	0.081	0.081	0.082	0.082	0.082	0.081
н-октан	-	0.079	0.081	0.083	0.084	0.084	0.086
н-нонан	-	0.085	0.088	0.090	0.090	0.091	0.091
н-декан	-	-	0.099	0.102	0.103	0.103	0.104
н-ундекан	-	-	0.107	0.113	0.114	0.114	0.113
н-додекан	-	-	-	0.106	0.109	0.112	0.109
н-тридекан	-	-	-	-	0.100	0.101	0.101
н-тетрадекан	-	-	-	-	0.104	0.106	0.106

Из табл. 1 видно, что с ростом температуры исследуемых жидких углеводородов изменяется величина эффективного электрического диполя молекул. Наиболее существенное изменение величины  $P_{эф}^*$  в рассматриваемом интервале температур происходят вблизи точек плавления и кипения.

Для н-алканов от октана до тетрадекана при повышении температуры от точки плавления на 30-60 К наблюдается рост эффективного дипольного момента молекул. При дальнейшем повышении температуры до 333 К величина  $P_{эф}^*$  в пределах ошибок опыта остается постоянной. Для н-пентана и н-гексана изменение дипольного момента наблюдается вблизи точки кипения. Единственный объект, для которого не наблюдается изменение эффективного дипольного момента с ростом температуры в рассматриваемом интервале — это гептан. Однако можно заметить, что температура 213 К лежит на ~30 К выше точки плавления, а температура 333 К на ~40 К ниже точки кипения.

Отметим, что исследование температурной зависимости эффективного электрического дипольного момента молекул н-алканов в газовой фазе, выполненные расчетным способом [6], показали, что для газовой фазы значения  $P_{эф}^*$  в рассматриваемом интервале температур постоянны, либо их изменения не превышают ошибок определения.

Существенное отличие величин дипольных моментов, полученных расчетным способом для газовой фазы [6] и экспериментально определенных для жидкости, а также различный вид зависимости их от температуры и от длины углеводородной цепи (рис. 1) свидетельствуют о различной природе электрических дипольных моментов н-алканов в жидкой и газовой фазах.

Молекулы насыщенных углеводородов в газовой фазе обладают постоянным дипольным моментом, существующим вследствие неполной взаимной компенсации электрических диполей отдельных С-С и С-Н связей [7].

В жидком состоянии эффективный электрический дипольный момент молекул углеводородов, как и других веществ, представляет собой векторную сумму постоянной и индуцированной составляющих [4] и, кроме того, зависит от взаимной ориентации молекул. Индуцированная составляющая электрического диполя молекул жидких углеводородов обусловлена, главным образом, межмолекулярными связями типа С-Н...С, образование ко-

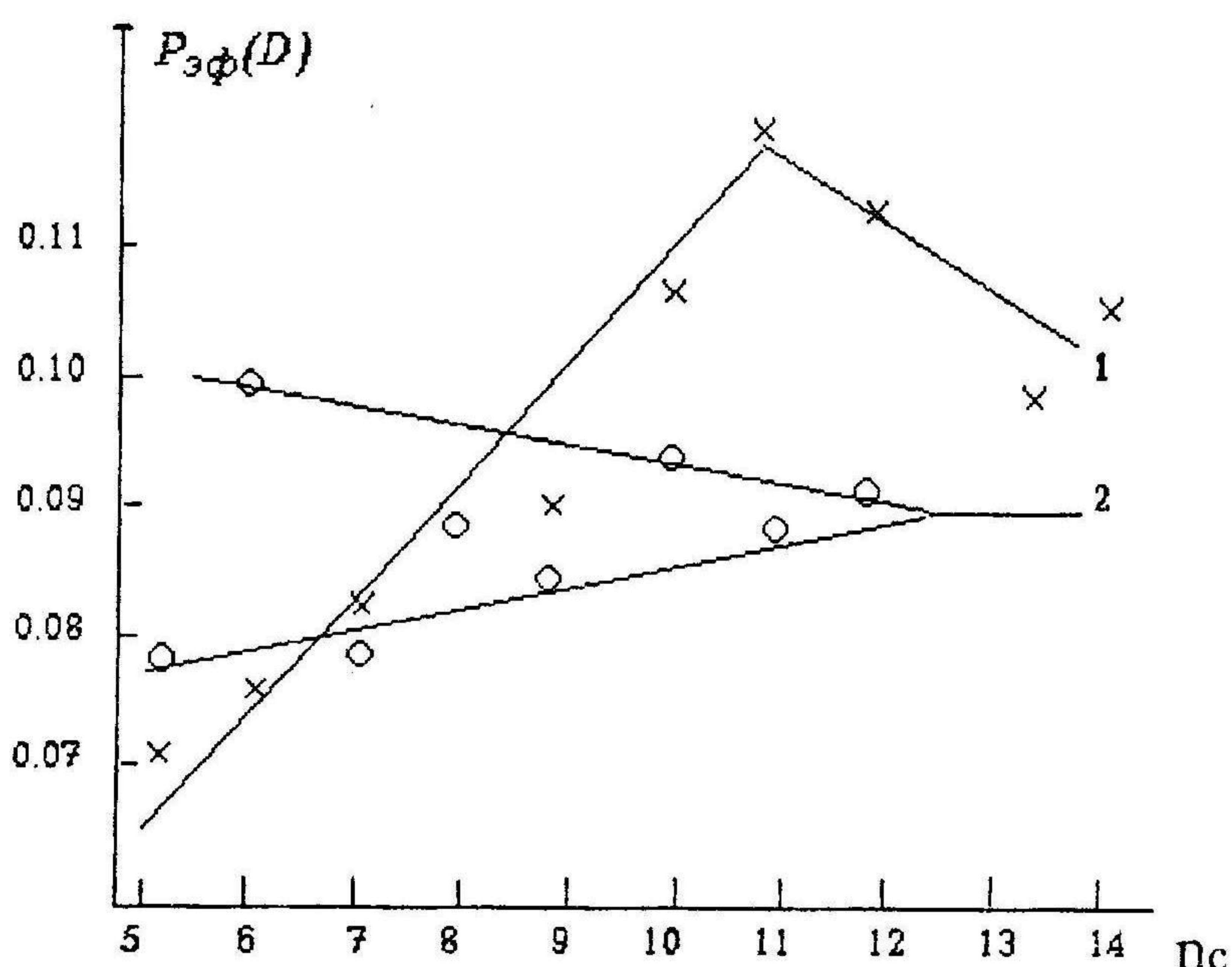


Рис. 1. Зависимость  $P_{эф}$  от  $n_c$ : 1 —  $P_{эф}^*$ , 2 —  $P_{эф}^z$  [6].

дипольных моментов молекул в интервале температур наряду с результатами расчета равновесных концентраций конформеров [8] позволяют рассмотреть возможную структуру исследованных жидких углеводородов.

Отметим, что при высоких температурах и не слишком высоких давлениях жидкая фаза проявляет сходство с газообразной. При температурах близких к температуре плавления, жидкость, наоборот, обнаруживает тенденцию к строению и свойствам кристаллических тел. Так, рентгенографические методы анализа показывают, что расположение частиц в жидкости при температурах, близких к кристаллизации, не беспорядочно, как в газах, но оказывается весьма сходным с правильным расположением, в которое оно переходит при кристаллизации. Наиболее выражено эта тенденция проявляется для органических веществ с вытянутыми молекулами и интерпретируется авторами как сохранение при плавлении кристаллического тела некоторой степени ближнего порядка в относительном расположении частиц при ликвидации дальнего порядка [9]. При повышении температуры расположение молекул относительно друг друга в жидкости становится все более хаотичным и по мере приближения к температуре кипения взаимные ориентации становятся почти такими же разупорядоченными, как в газе. Исходя из сказанного, ясно, что перестройка структуры жидкости, т.е. изменения во взаимной ориентации молекул, наиболее заметно происходит по мере приближения к критическим температурам.

Можно предположить, что отмеченные выше изменения величины эффективных дипольных моментов молекул жидких *n*-алканов с ростом температуры есть результат такой перестройки.

Данные о  $P_{эф}^*$  и  $P_{эф}^z$  позволяют определить величину фактора корреляции взаимных ориентаций дипольных моментов молекул в исследованных жидкостях:

$$g = (P_{эф}^*)^2 / (P_{эф}^z)^2.$$

Результаты расчетов приведены на рис. 2.

Как и следовало ожидать, значения фактора корреляции изменяется с ростом температуры вблизи точек плавления или кипения.

Относительно зависимости фактора  $g$  от длины углеводородной цепи можно отметить, что в исследованном ряду алканов для *n*-пентана и *n*-гексана  $g < 1$ , для *n*-гептана и *n*-октана

торых, как известно, сопровождается перераспределением электронной плотности и, следовательно, изменением поляризации системы.

Поскольку постоянный дипольный момент молекул *n*-алканов в газовой фазе практически не зависит от температуры [6], то можно предположить, что для жидких углеводородов с изменением температуры изменяется именно индуцированная составляющая дипольного момента молекул, которая зависит от числа связей С-Н...С и взаимных ориентаций молекул.

Полученные экспериментально для жидкостей  $P_{эф}^*$  и расчетным способом для газовой фазы  $P_{эф}^z$  [6] данные о значениях эффективных

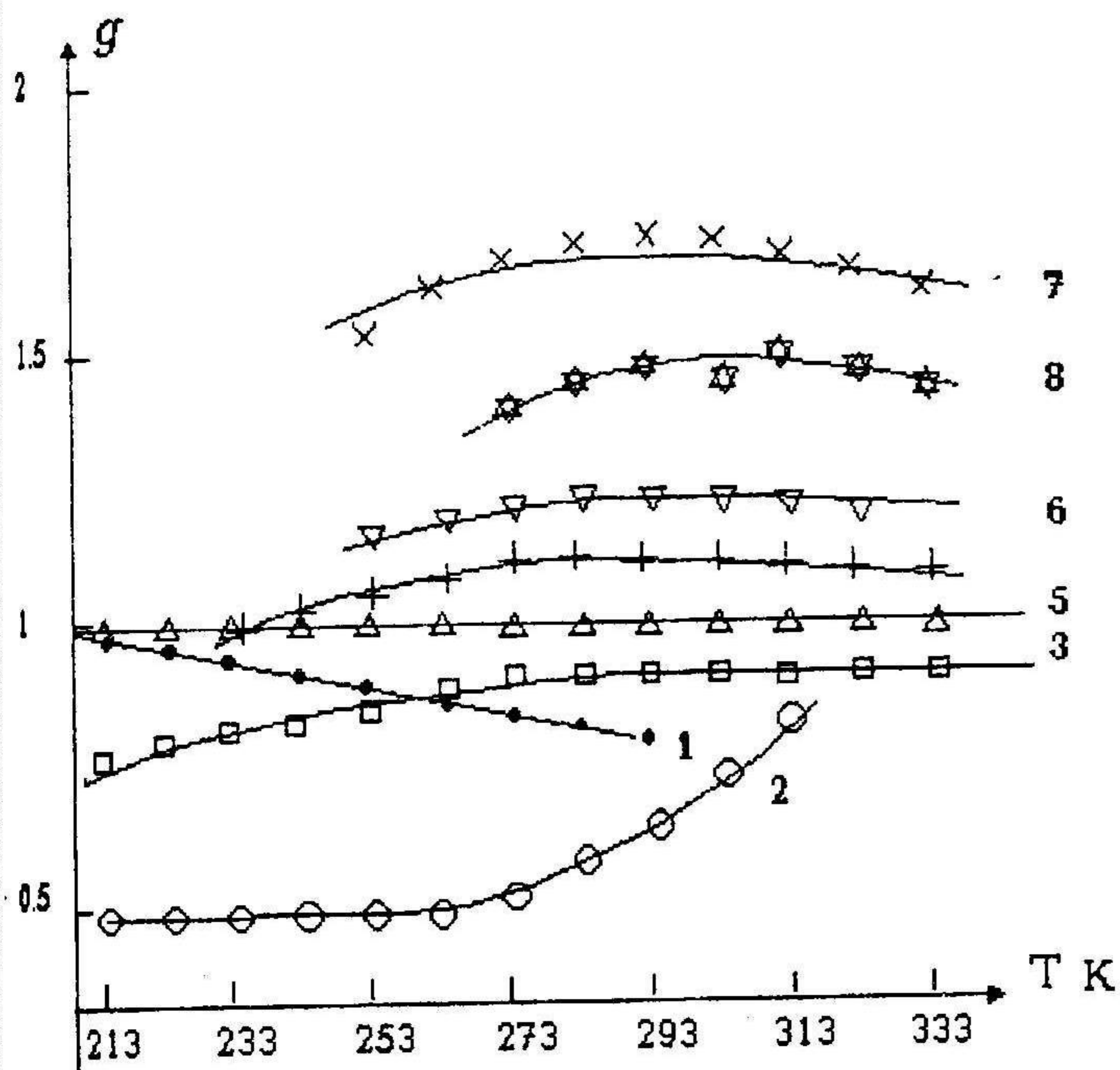
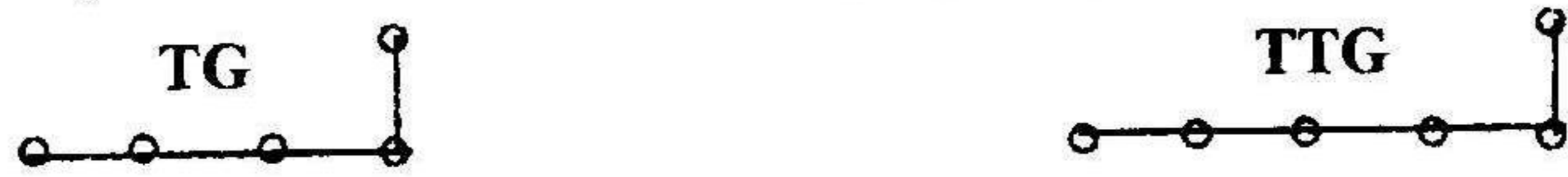
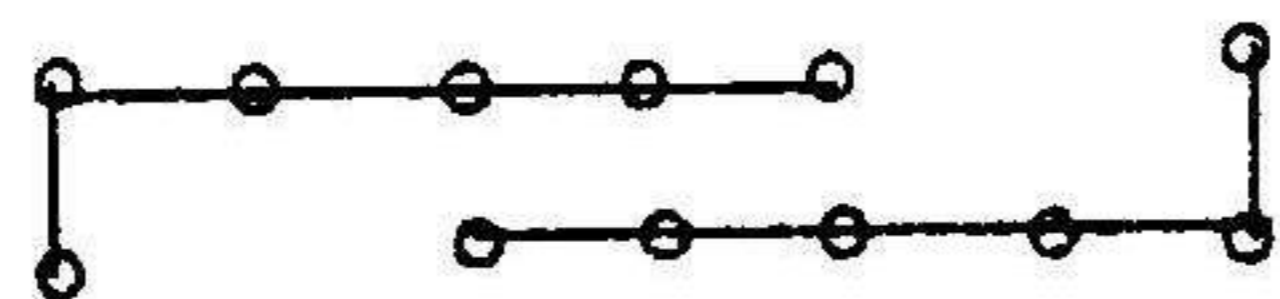


Рис.2. Зависимость фактора  $g$  от температуры: 1 — пентан, 2 — гексан, 3 — гептан, 4 — октан, 5 — нонан, 6 — декан, 7 — ундекан, 8 — додекан

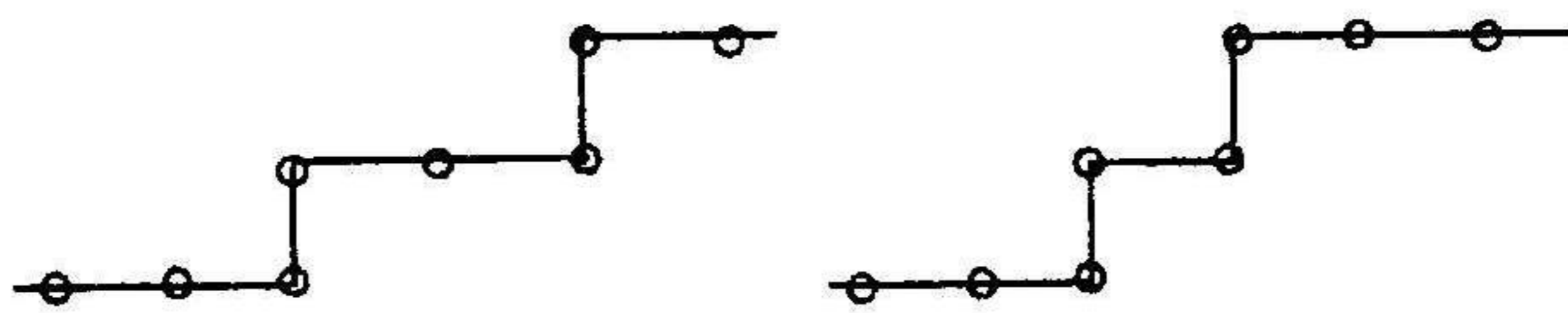
параллельной ориентацией молекул представляют собой флуктуации структуры. Из данных о значениях фактора  $g$  (рис.2) следует, что флуктуации структуры в случае  $n$ -пентана и  $n$ -гексана приводят преимущественно к антипараллельной взаимной ориентации дипольных моментов молекул. Этот факт можно объяснить, исходя из структуры наиболее устойчивых конформеров. В равновесной смеси молекул  $n$ -пентана преобладают конформеры TG (~80%), а в смеси молекул  $n$ -гексана — конформеры TTG (~60%) [8].



Поэтому становятся более вероятны ориентации молекул, приводящие к антипараллельной взаимной ориентации дипольных моментов, например, такие:



С удлинением углеводородной цепи увеличивается число скошенных конформаций, т.е. в этих объектах преобладают конфигурации типа:



С другой стороны с ростом  $n_c$  снижается подвижность молекул. Это, по-видимому, позволяет сохранять тенденцию к параллельной ориентации отдельных фрагментов молекул с параллельной взаимной ориентацией диполей.

В  $n$ -гептане и  $n$ -октане ( $n_c = 7, 8$ ), согласно нашим данным о значениях фактора  $g$ , параллельные и антипараллельные ориентации диполей соседних молекул практически равновероятны.

В отношении высших алканов с  $n_c \geq 12$  можно сказать следующее. В [6] отмечено, что начиная с  $n_c = 12$  дипольный момент молекул в газовой фазе не меняется с ростом  $n_c$ . Диполь-

$g \approx 1$ , для исследованных алканов с числом атомов углерода  $n_c \geq 9$  величина  $g > 1$ . Величина фактора корреляции  $g < 1$  означает, что в жидкости молекулы имеют тенденцию к такому взаимному расположению, при котором их дипольные моменты противонаправлены. Значение  $g > 1$  свидетельствует о тенденции к параллельному расположению диполей. Близок к единице фактор в трех случаях: 1) дипольные моменты в жидкости проявляют тенденцию к взаимно перпендикулярному расположению; 2) расположение диполей хаотично; 3) параллельные и антипараллельные ориентации диполей равновероятны [3].

В случае нормальных углеводородов тенденция к параллельной или антипараллельной ориентации диполей может иметь место, если в жидкости присутствуют локально упорядоченные области параллельно ориентированных молекул или их фрагментов. Области с

ный момент молекул в жидкой фазе для *n*-алканов с  $n_c \geq 11$  с ростом  $n_c$  уменьшается и приближается к значению  $P_{эф}$ . Следовательно, с дальнейшим увеличением длины углеводородной цепи значение фактора корреляции *g* должно стремиться к единице. Это означает, что дипольные моменты молекул высших парафиновых углеводородов в жидкой фазе ориентированы хаотично, что согласуется с моделью статистических клубков для алканов с  $n_c > 12$  [10,11].

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.А.Ашеко, О.И.Иванова, М.И.Шахпаронов. ЖФХ, 1985, №4, с.1006.
- [2] О.И.Иванова., М.И.Шахпаронов, Т.М.Усачева, А.А.Ашеко Деп №7959 — 84 ВИНТИ. — 11с.
- [3] Г.Фрелих. Теория диэлектриков. Москва.Иностр.лит.,1960, 240 с.
- [4] А.А.Ашеко, М.И.Шахпаронов, Т.М.Усачева. ЖФХ, 1986, №2, с.465.
- [5] Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. В.М.Татевского. Москва, Госнефтеиздат,1960, 412 с.
- [6] А.А.Ашеко. Вестник Харьковского университета, 1998, №1301, с.114.
- [7] В.М.Татевский. Строение молекул. Москва,Химия, 1977. 512 с.
- [8] А.А.Ашеко, О.И.Иванова. ЖФХ, 1989, № 11, с. 2888.
- [9] Я.И.Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Ленинград, Наука, 1975. 592с.
- [10] П.Флори. Статистическая механика цепных молекул. Москва, Мир, 1971, 440 с.
- [11] П.Г.Халатур, А.С.Павлов, Ю.Г.Папулов. ЖФХ, 1983, т.57, №7, с.1719.