

КУАК ДАНГ ЧЕУ

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ОПТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 9 X 1972)

Расчеты анизотропии оптической поляризуемости алканов, выполненные на основе использования литературных параметров поляризуемости связей С—С и С—Н, дают большие расхождения между экспериментальными и теоретическими значениями (¹⁻³). Исходя из этого факта, можно было бы считать, что вопрос об тензорной аддитивности поляризуемости связей остается открытым. Некоторые авторы (⁴) без всякого ограничения утверждают, что схема аддитивности связей вообще не работает при вычислении компонент тензора молекулярной поляризуемости. Мы считаем, что причина указанного выше расхождения состоит в следующем: при определении параметров поляризуемости связей, в частности С—С и С—Н, обычно пренебрегают как внутримолекулярным, так и межмолекулярными эффектами (эффекты окружения и ван-дер-Ваальсового взаимодействия). Экспериментальное исследование спектров, в частности спектров я.м.р. и комбинационного рассеяния (^{5, 6}), свидетельствует о том, что связи одного типа в различных окружениях ведут себя по-разному. Кроме того, имеется большое число данных (⁷⁻⁹), которые показывают, что свойства одной и той же молекулы, например дипольный момент, анизотропия оптической поляризуемости, изменяются в зависимости от сил межмолекулярного взаимодействия — от физического состояния образца, характера растворителя, концентрации раствора, температуры, давления и др. — одним словом от экспериментальных условий. Таким образом, при определении параметров поляризуемости связей или их групп следует учесть два указанных выше важных эффекта.

Для учета эффекта окружения связей при разработке схемы расчета тензора молекулярной поляризуемости алканов мы применили введенный В. М. Татевским метод классификации связей по типам, видам (^{10, 11}). Согласно нашей схеме (^{12, 13}), анизотропия молекулярного тензора алканов определяется следующей формулой:

$$g^2 = 3 \left\{ \sum_{i,j} (n_{ij}^{(h)} - n_{ij}^{(v)}) b_{ij} \right\}^2 + 6 \left\{ \left(\sum_{i,j} \sum_h (-1)^h n_{ij}^{(h)} b_{ij} \right)^2 + \left(\sum_{i,j} \sum_v (-1)^v n_{ij}^{(v)} b_{ij} \right)^2 \right\},$$

$i \leq j.$ (1)

Так, чтобы определить анизотропию тензора оптической поляризуемости (а.т.о.п.) алканов, в общем случае необходимы десять постоянных b_{ij} , которые могут быть определены из экспериментальных данных по исследованию эффекта Керра или деполяризации релеевского рассеяния соединений рассматриваемого класса. В нормальных алканах, начиная с *n*-бутана, имеются только два вида связи C_i-C_j , следовательно, для расчета а.т.о.п., согласно (1), необходимы только две постоянные b_{ij} : b_{12} и b_{22} .

Формула для расчета а.т.о.п. (1) позволяет не только учитывать виды связей, но и просто осуществить расчет g^2 для любого алкана с учетом эффекта внутреннего вращения. Известно, что в молекулах нормальных алканов, начиная с *n*-бутана, всегда имеет место поворотная изомерия, обу-

словленная вращением атомных групп вокруг связи C_2-C_2 . При обычных условиях эти алканы представляют собой смесь различных конформеров, концентрация которых в смеси приблизительно определяется законом статистического распределения Больцмана (¹⁴). Согласно этому, результирующая анизотропия молекулярного тензора оптической поляризуемости $\langle g^2 \rangle$ *n*-алканов определяется формулой

$$\langle g^2 \rangle = \sum_m C_m g_m^2 = \frac{g_{tr}^2 + \exp(-\Delta E/RT) \sum_{m=1}^k g_{\Gamma m(1)}^2 + \exp(-2\Delta E/RT) \sum_{m=1}^{k'} g_{\Gamma m(2)}^2 + \dots}{1 + k \exp(-\Delta E/RT) + k' \exp(-2\Delta E/RT) + \dots}, \quad (2)$$

где C_m — мольная доля конформера m в смеси; g_m^2 — а.т.о.п. конформера m , она определяется по (1); g_{tr}^2 — а.т.о.п. конформера, углеродный скелет которого находится полностью в зигзагообразной форме; $g_{\Gamma m(1)}^2$ — а.т.о.п. конформера, в углеродном скелете которого одна связь $C-C$ находится в гош-положении; k — число таких конформеров и т. п.; $+\Delta E$ — различие в энергии между конформациями, в которых одна связь $C-C$ переходит из транс-положения в гош. При расчете мы приблизительно принимаем за $\Delta E = 0,8$ ккал/моль. Для иллюстрации метода использования формул (1) и (2) при расчете а.т.о.п. алканов в работе (¹³) был проведен анализ выражения g^2 для *n*-бутана, состоящего из одного транс- и двух гош-конформеров.

Итак, с получением формулы (1) для расчета а.т.о.п. учет эффекта окружения связи при расчете тензора поляризуемости алканов был сделан в первом приближении.

Учет эффекта межмолекулярного взаимодействия при расчете а.т.о.п. представляет некоторое затруднение вследствие недостаточной разработки теории этих явлений, особенно в жидкостях. Известно, что алканы по своей природе являются малополярными веществами и, следовательно, силы межмолекулярного взаимодействия в таких системах обладают преимущественно дисперсионным характером. В таком случае эти силы, как было показано в (¹⁵, ¹⁶), должны быть аддитивными, т. е. вклад, внесенный от межмолекулярного взаимодействия в свойства алканов, в частности поляризуемость, в хорошем приближении можно распределить по молекулам. Имеется большое количество экспериментальных данных, которые показывают, что вклад от сил межмолекулярного взаимодействия очень сильно зависит от экспериментальных условий (¹⁴). Поскольку пока мы не могли исключить его из экспериментальных данных, которые мы используем для определения параметров поляризуемости связей или их групп, то полученные таким образом параметры не могут рассматриваться как универсальные: они зависят от условий проведения эксперимента.

Так, мы рассматриваем экспериментальные величины а.т.о.п. алканов, полученные из исследования эффекта Керра или деполяризации релеевского рассеяния как аддитивная совокупность свойства от отдельных взаимодействующих молекул. Вследствие этого рассматриваемая величина свойства молекулы не является истинным значением а.т.о.п. для данной молекулы, так как она включает в себя определенный вклад от сил межмолекулярного взаимодействия, который изменяется с изменением экспериментальных условий. Ниже мы приводим расчет а.т.о.п. ряда нормальных алканов с учетом как эффекта окружения связи, так и ван-дер-Ваальсового взаимодействия.

Вследствие внутреннего вращения атомных групп вокруг связи C_2-C_2 число вероятных конформаций в нормальных алканах равно $3^{n_{22}}$ (n_{22} — число связей в молекуле). Однако среди этих $3^{n_{22}}$ конформеров имеются энер-

гетически идентичные, как, например, некоторые, являющиеся взаимно зеркальными изображениями. Кроме того, среди 3^{n-2} возможных конформеров практически могут иметь место только такие равновесные конформации, при которых атомы находятся друг относительно друга на расстоянии не меньше ван-дер-Ваальсового радиуса. Остальные конформации обладают столь высокой энергией, что практически присутствовать в смеси не будут.

Из экспериментальных данных по а.т.о.п., представленных в работах К. Клемента, П. Боторела ⁽¹⁷⁾ и А. Массульера ⁽¹⁸⁾, были определены постоянные b_{12} и b_{22} ($b_{12} = 0,292$ (в жидкости) и $0,345$ (в газе); $b_{22} = 0,297$ (в жидкости) и $0,443$ (в газе)). Полученные параметры b_{ij} используются затем для расчета а.т.о.п. как для отдельных конформеров по (1), так и для результирующей а.т.о.п. алканов по (2). Результаты расчета, представленные в табл. 1, показывают удовлетворительную сходимость между экспе-

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические значения анизотропии оптической поляризуемости $\langle g^2 \rangle$ некоторых нормальных алканов (в А³)

Соединения алканов	$\langle g^2 \rangle$ в жидкой фазе		$\langle g^2 \rangle$ в газовой фазе		Расчет $\langle g^2 \rangle$ по литературным параметрам Γ_{CC}					
	теор.	эксп.	теор.	эксп.	$\Gamma_{CC}=0,71$ (21)	$\Gamma_{CC}=0,76$ (21)	$\Gamma_{CC}=0,87$ (22)	$\Gamma_{CC}=1,25$ (23)	$\Gamma_{CC}=1,44$ (19)	$\Gamma_{CC}=1,60$ (20)
Пропан	1,03	—	1,43	1,52	0,67	0,78	1,01	2,14	2,86	3,36
n-Бутан	2,14	2,22	3,24	3,24	1,38	1,59	2,09	4,31	5,72	6,96
n-Пентан	2,92	2,93	5,25	5,01	1,87	2,15	2,82	5,84	7,73	9,43
n-Гексан	4,27	4,10	7,80	7,97	2,73	3,14	4,12	8,51	11,28	13,75
n-Гептан	5,29	5,38	10,30	10,08	3,37	3,87	5,09	10,52	13,94	17,00

риментальными и теоретическими значениями а.т.о.п. ряда алканов. Следует подчеркнуть, что результаты расчета а.т.о.п., исходя из представленных здесь b_{12} и b_{22} , будут согласовываться с экспериментальными значениями лишь в том случае, если эти данные получены при точно или приблизительно одинаковых условиях, как было описано в ^(17, 18). Доказательством сказанного служит большое расхождение между расчетными и опытными значениями а.т.о.п. газового гептана (табл. 1). Это произошло в результате изменения А. Массульером условий при измерении степени деполяризации релеевского рассеяния гептана по сравнению с соответствующими при измерении ее для других алканов, экспериментальные данные которых нами были использованы для определения b_{12} и b_{22} . Кроме того, для сравнения мы приводим в табл. 1 результаты расчета а.т.о.п. этих же алканов, используя при этом некоторые широко известные в литературе параметры связей С—С и С—Н других авторов.

Таким образом, введение в схему расчета тензорных свойств молекул представления о типах, видах связей при условии правильного учета вклада сил межмолекулярного взаимодействия позволяет хорошо отображать экспериментальные закономерности в оптической поляризуемости молекул, т. е. схема аддитивности тензоров связей в первом приближении может быть с успехом использована для расчета тензорных свойств молекул.

Изложенная схема расчета а.т.о.п. выше может быть также применена к расчету а.т.о.п. алкилциклогексанов (кресло-форма).

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность проф. В. М. Татевскому, Е. Г. Трещовой за ценные указания и помощь при выполнении настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Pitzer, *Advances Chem. Phys.*, **2**, N. Y., 1959.
- ² J. Powers, D. A. Keedy, R. S. Stein, *J. Chem. Phys.*, **35**, 376 (1961).
- ³ R. Smith, E. M. Mortensen, *J. Chem. Phys.*, **32**, 714 (1960).
- ⁴ J. J. Teixeira-Dias, J. N. Murrell, *Molec. Phys.*, **19**, 329 (1970).
- ⁵ Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Берштейн, *Спектры ЯМР высокого разрешения*, ИЛ, 1962.
- ⁶ Е. Г. Трещова, *Современные проблемы физ. химии*, М., 6, 1973.
- ⁷ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяншевич, Б. И. Степанов, *Колебание молекул*, 2, М., 1949.
- ⁸ М. И. Шахпаронов, *Современные проблемы физ. химии*, М., 3, 1970.
- ⁹ Y. Morino, I. Miyagawa, S. Mizushiwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 165 (1955).
- ¹⁰ В. М. Татевский, *ДАН*, **74**, 287 (1950); **75**, 819 (1950).
- ¹¹ Quach Dang Trieu, V. M. Tatevsky, *J. chim. phys.*, **69**, 1721 (1972).
- ¹² Куак Данг Чеу, *ДАН*, **196**, 1137 (1971); *ЖФХ*, **45**, 1414 (1972).
- ¹³ В. М. Татевский, *Куак Данг Чеу*, *ДАН*, **202**, 889 (1972); **204**, 437 (1972).
- ¹⁴ C. Clement, P. Bothorel, *J. chim. phys.*, **61**, 1262 (1964).
- ¹⁵ R. H. S. Winterton, *Contemp. Phys.*, **11**, 599 (1970).
- ¹⁶ Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей*, ИЛ, 1961.
- ¹⁷ C. Clement, P. Bothorel, *J. chim. phys.*, **61**, 878 (1964).
- ¹⁸ A. Massoulier, C. R., **267B**, 132 (1968).
- ¹⁹ K. G. Denbigh, *Trans. Farad. Soc.*, **36**, 936 (1940).
- ²⁰ Sheng Nien Wang, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1012 (1939).
- ²¹ R. J. W. Le Fèvre, B. J. Orr, G. L. Ritchie, *J. Chem. Soc. B*, **1966**, 273.
- ²² A. Caristan, P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, **66**, 740 (1969).
- ²³ М. Ф. Вукс, *Оптика и спектроскопия*, **2**, 494 (1957).