

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ДИАЦЕТОНОВОГО СПИРТА

М.И. ВЕЛИЕВ, Р.М.КАСИМОВ, Ч.О.КАДЖАР

*Институт Физики НАН Азербайджана,  
AZ-1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

На основе проведенных низко- и высокочастотных измерений диэлектрических свойств диацетонового спирта и его растворов с н-гептаном были высказаны суждения о молекулярном строении данного спирта. Приведены результаты расчетов значений дипольного момента и времени релаксации исследованных растворов. На основе этих расчетов показано возникновение водородной связи между молекулами диацетонового спирта.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования диэлектрических свойств концентрированных растворов полярных жидкостей в неполярном растворителе позволяют определить, как показано в работах [1,2], молекулярное строение исследуемой полярной жидкости, зависимость ее диэлектрических свойств от геометрической топологии молекулы и влияние неполярного растворителя на их изменение.

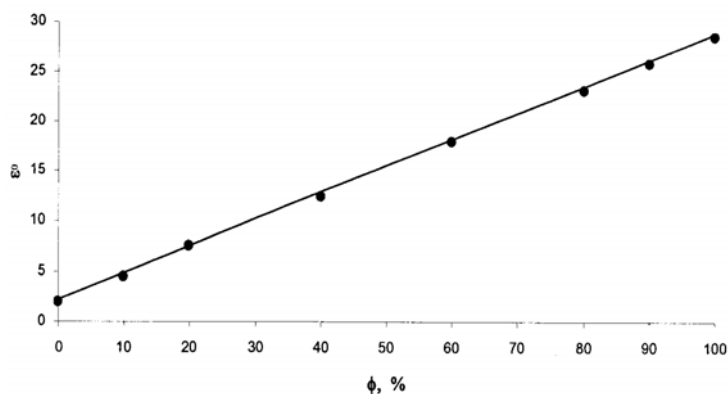
Молекулярная структура диацетонового спирта достаточно сложна, так как включает в себя две схожие по геометрии алкильные группы, кетонную и гидроксильную группу. Исследование процесса диэлектрической релаксации растворов диацетонового спирта в неполярном н-гептане позволило нам провести анализ молекулярной структуры спирта. На основе данного анализа было показано существование водородной связи между его молекулами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Низкочастотные измерения комплексной диэлектрической проницаемости растворов диацетонового спирта с н-гептаном были проведены при помощи куметра в интервале частот 5-7 МГц и температуре 20°C. Для этого был использован коаксиальный цилиндрический конденсатор, изготовленный из стали. Емкость самого конденсатора была определена посредством эталонных жидкостей. Диэлектрическая проницаемость определялась по полученным резонансным значениям емкости Q-метра с подключенной к нему параллельно кюветой при фиксированной частоте по формуле:

$$\epsilon_0 = \frac{C_1 - C_2}{C_0} + 1, \quad (1)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – соответственно резонансные значения емкости Q-метра в случае пустой и заполненной жидкостью кюветы с собственной емкостью  $C_0$ . Погрешность определения величины  $\epsilon_0$  не превышала 5%. Полученная зависимость значений  $\epsilon_0$  от концентрации раствора приведена на Рис.1.

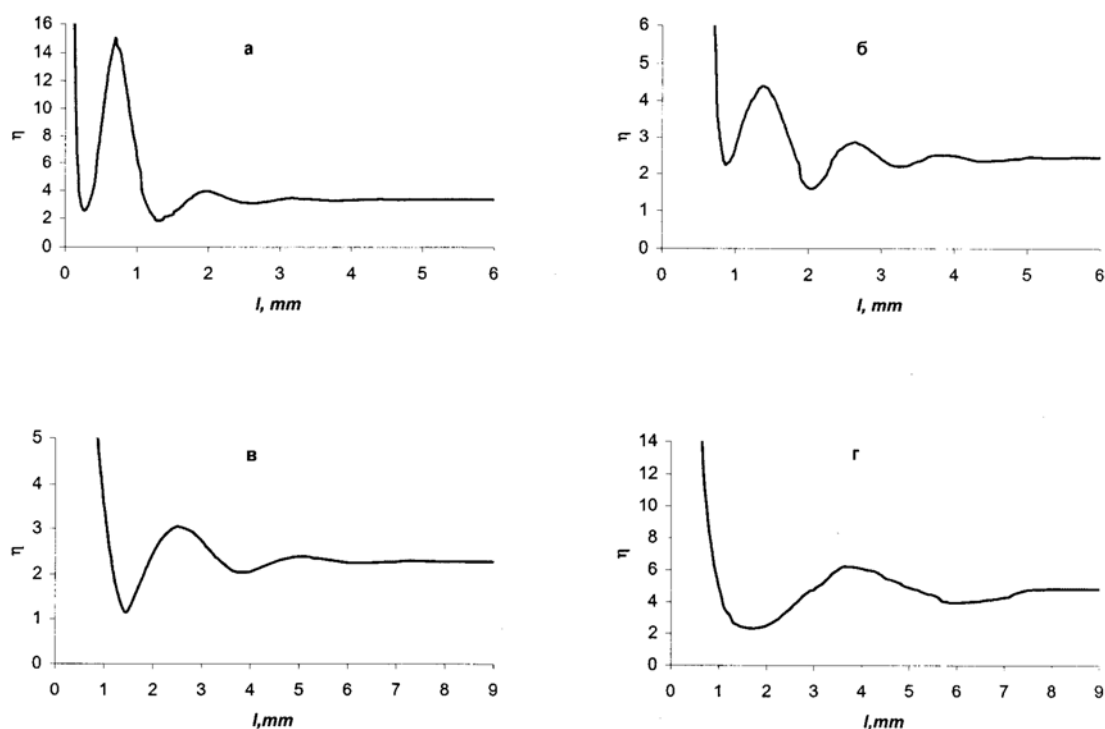


**Рис.1.**

Зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  растворов диацетонового спирта в н-гептане от концентрации при температуре

Как и в случае исследования ряда спиртов методом диэлектрической релаксации [3], для диацетонового спирта нами было обнаружено сильное поглощение в области низких частот. Согласно [4,5] для многих спиртов характерна одна область релаксации при сравнительно низких частотах. С разбавлением спирта неполярным растворителем область низкочастотного поглощения, преобладающего в чистых спиртах, уменьшается, поскольку растворитель разрушает жидкую структуру, ответственную за это поглощение. Доминирующее в этом случае высокочастотное поглощение, по-видимому, соответствует вращательной ориентации групп ОН, не соединенных водородной связью.

Для определения высокочастотных значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и диэлектрических потерь  $\epsilon''$  использовались экспериментально снятые зависимости коэффициента стоячей волны по напряжению  $\eta$  от толщины слоя исследуемой жидкости  $l$  в диапазоне частот 15÷79 ГГц. В качестве примера на Рис.2 приведены снятые зависимости  $\eta(l)$  для чистого диацетонового спирта при фиксированных частотах  $\nu=70.0, 60.0, 30.0$  и  $15,0$  ГГц. Вычисление значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и диэлектрических потерь  $\epsilon''$  по данным диаграммам проводилось методом вариации толщины слоя жидкости [6]. Ошибки при определении значений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  составили не более 5% и 7%, соответственно.



**Рис.2.**

Зависимости коэффициента стоячей волны по напряжению  $\eta$  от толщины слоя  $l$  чистого диацетонового спирта при частотах  $f=70.0$  (а);  $60.0$  (б);  $30.0$  (в) и  $15.0$  (г) ГГц и температуре  $20^\circ\text{C}$ .

Полученные значения данных параметров, вычисленных при  $f=15.0, 30.0$  и  $70.0$  ГГц приведены в Таблице 1.

В таблице показаны средние значения коэффициента преломления  $n$ , вычисленные из отношений длины волны электромагнитного излучения в свободном пространстве к ее длине в исследуемом растворе. Полученные значения

достаточно хорошо согласуются со значениями коэффициента преломления  $n$ , определенного по формуле [7]:

$$\frac{\varepsilon_{\infty} - 1}{\varepsilon_{\infty} + 2} = 1.05 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (2)$$

**Таблица 1.**

Значения высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  и диэлектрических потерь  $\varepsilon''$  растворов диацетонового спирта с *n*-гептаном при частоте излучения  $f=15.0, 30.0$  и  $70.0$  ГГц. Объемные концентрации  $\varphi$  полярного компонента в %;  $\varepsilon_{\infty}$  - графически найденные значения высокочастотной диэлектрической проницаемости,  $n$  – рассчитанные значения коэффициента преломления.

$\varphi, \%$	$f=15.0$ ГГц		$f=30.0$ ГГц		$f=70.0$ ГГц		$\varepsilon_{\infty}$	$n$
	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$		
100	5.28	3.65	4.78	2.26	4.54	1.60	4.45	2.19
90	4.91	3.43	4.51	2.20	4.27	1.47	4.12	2.09
80	4.55	3.25	4.19	2.14	4.02	1.37	3.80	2.02
60	4.10	2.99	3.65	2.03	3.56	1.27	3.32	1.92
40	3.93	2.77	3.21	1.94	3.13	1.15	2.88	1.83
20	3.76	2.52	2.85	1.81	2.75	1.02	2.36	1.73
10	3.66	2.32	2.67	1.72	2.55	0.97	1.98	1.63

С целью предварительного суждения о молекулярной структуре диацетонового спирта были вычислены значения дипольных моментов его молекул в жидкой фазе  $\mu_{ж}$ . Для нахождения  $\mu_{ж}$  использовались экспериментальные данные низкочастотных измерений статической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_0$ , а также найденные графически значения высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{\infty}$ . Вычисление  $\mu_{ж}$  для растворов полярного компонента в неполярном растворителе проводилось по уравнению Онзагера-Кирквуда-Фрелиха, выводимого из статической теории поляризации

$$\mu_{ж}^2 = g\mu_e^2 = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty})}{\varepsilon_0(\varepsilon_{\infty} + 2)^2} \cdot \frac{9kT}{4\pi N_A} \cdot \frac{M}{\varphi d}, \quad (3)$$

где  $\mu_e$  – дипольный момент молекулы в газовой фазе,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура (К),  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $M$  и  $d$  – молярный вес и плотность полярной жидкости, соответственно,  $\varphi$  - объемная концентрация полярного компонента в неполярном растворителе (в %) [8].

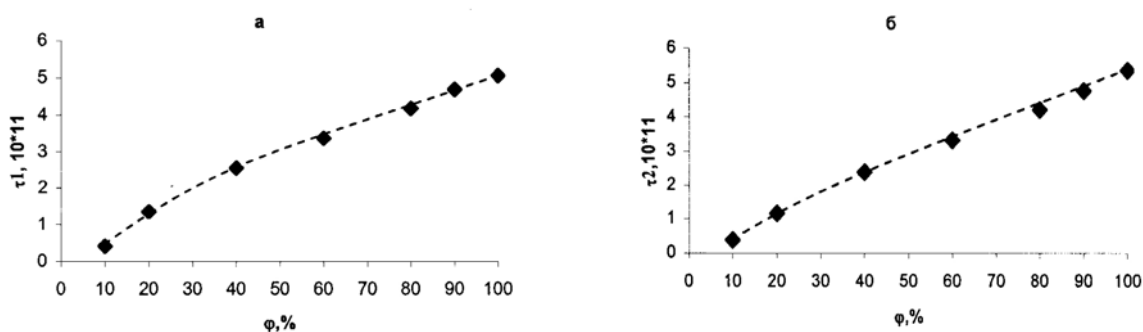
Входящий в уравнение (3) параметр корреляции  $g$  равен

$$g = 1 + Z \overline{\cos^2 \gamma}, \quad (4)$$

где  $Z$  – число ближайших соседей полярной молекулы,  $\overline{\cos^2 \gamma}$  - среднее значение косинуса угла между направлениями диполей двух соседних полярных молекул.

В результате расчета по уравнению (3) для чистого спирта было получено значение  $\mu_{ж}$  равное 2.69D. С ростом концентрации неполярного растворителя в растворе значение его  $\mu_{ж}$  имеет тенденцию к увеличению. Согласно (3), значение дипольного момента диацетонового спирта в случае сильноразбавленных растворов получается равным  $\mu_{ж}=4.71D$ . Вследствие малости величины разности  $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$  и соизмеримости ее величины с ошибками измерения  $\varepsilon_0$  использование уравнения (3) приводит к большим погрешностям при определении значения величины  $\mu_{ж}$  для сильноразбавленных растворов. В связи с этим, при перерасчете значения величины  $\mu_{ж}$  для сильноразбавленных растворов спирта использовался предложенный ранее метод определения дипольных моментов [9] слабо

поглощающих полярных веществ по данным измерений их  $\epsilon''$  при двух разнесенных по величине частотах. Полученное таким образом значение дипольного момента  $\mu_{ж}=4.01D$  должно быть близким по величине к значению дипольного момента  $\mu_r$  полярного вещества в газовой фазе. Отношение величин дипольных моментов диацетонового спирта в чистом виде и в сильноразбавленных растворах с н-гептаном  $g$  получилось равным 0,45. Отличие величины  $g$  от единицы ( $g < 1$ ) свидетельствует о наличии в чистом спирте корреляции молекул, обусловленной наличием у них межмолекулярных водородных связей. Существование последних приводит к образованию цепочечных ассоциатов дипольных молекул с антипараллельным расположением диполей. Содержание этих ассоциатов в диацетоновом спирте и его концентрированных растворах заметно влияет на подвижность полярных молекул.



**Рис.3.**

Зависимость макроскопических значений времени релаксации  $\tau$  растворов диацетонового спирта с н-гептаном от концентрации полярного компонента в данном растворе: а) вычисленных по уравнениям (5); б) рассчитанных графическим способом [10].

По временам диэлектрической релаксации тоже можно судить о возникновении водородной связи. Расчет макроскопического времени релаксации  $\tau$  для растворов диацетонового спирта с н-гептаном производился по уравнениям

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (5)$$

На Рис.3(а) представлена зависимость вычисленных по уравнениям (5) значений макроскопического времени релаксации  $\tau$  растворов диацетонового спирта с н-гептаном в зависимости от его состава.

Для подтверждения справедливости применения уравнений Дебая для диацетонового спирта, релаксационные явления которого характеризуются одним временем релаксации мы воспользовались также графическим методом расчета значений макроскопического времени релаксации исследуемых растворов [10]. Результаты расчета приведены на Рис.3(б). Из сравнения двух зависимостей видно, что отличие величин  $\tau$ , определенных двумя разными способами, незначительно и подтверждает сделанное выше предположение.

Разбавление спирта неполярным растворителем увеличивает подвижность молекул полярного компонента, уменьшая, тем самым, величину макроскопического времени релаксации раствора по сравнению со временем релаксации чистого диацетонового спирта. Заметное изменение величины  $\tau$  с уменьшением концентрации полярной жидкости в растворе подтверждает сделанное выше предположение о наличие водородной связи между молекулами спирта и их разрушении вследствие разбавления н-гептаном.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

На основе полученных экспериментальных данных было выявлено преобладание низкочастотной области поглощения в чистом спирте и высокочастотной – в его разбавленных растворах с н-гептаном. Проведенный анализ молекулярного строения диацетонового спирта позволил выявить наличие в нем межмолекулярных водородных связей, значительно влияющих на подвижность его молекул, а также их разрушение при разбавлении неполярным растворителем. Полученные данные могут быть полезны при более глубоком анализе молекулярной структуры диацетонового спирта.

1. E.R.Kasimov, S.T.Azizov, R.M.Kasimov, Ch.O.Qajar, *Fizika*, **2** (1998) 30.
2. М.И.Велиев, Р.М.Касимов, Ч.О.Каджар, *Transaction of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXV** №2 (2005) 123.
3. S.K.Garg, C.P.Smyth, *J.Phys.Chem.*, **69** (1965) 1294.
4. P.Bordewijk, F.Gransch, C.J.F.Bottcher, *J.Phys.Chem.*, **73** (1969) 3255.
5. D.J.Denney, R.H.Cole, *J.Phys.Chem.*, **23** (1955) 1767.
6. Я.Ю.Ахадов, *Диэлектрические свойства чистых жидкостей*, (1972) 411.
7. J.H.Golderwood, C.P.Smyth, *J.Amer.Chem.Soc.*, **78** (1956) 1295
8. М.И.Шахпаронов, *Диэлектрическая радиоспектроскопия*, (1996) 332.
9. Ch.O.Kadjar, R.M.Kasimov, M.I.Veliev, S.R.Kasimova, *Transaction of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXIII** №5 (2003) 46.
10. Я.Ю.Ахадов. *Диэлектрические свойства бинарных растворов*. (1977) 400.

**DİASETON SPİRTİNİN DİELEKTRİK RELAKSASIYASI**

**M.İ.VƏLİYEV, R.M.QASIMOV, Ç.O.QACAR**

Diaseton spirti və onun n-heptanla məhlullarının dielektrik xassələrinin aşağı və yüksək tezlikli ölçmələri ilə bu spirtin molekulyar quruluşu haqda mülahizə verilmişdir. Öyrənilən məhlulların dipole momenti və relaksasiya müddəti hesablanmışdır. Bu hesablamalar əsasında diaseton spirtinin molekulları arasında hidrogen əlaqəsinin baş verməsi göstərilmişdir.

**DIELECTRIC RELAXATION OF DI-ACETONE ALCOHOL**

**M.I.VALIYEV, R.M.KASIMOV, Ch.O.KADJAR**

The statement about a molecular structure of di-acetone alcohol on the basis of carried out low and high frequency measurements of dielectric properties of the studied alcohol and its solutions with n-heptanes have been reported. Results of calculated values for the dipole moment and relaxation time of the solutions have been presented. The existence of intermolecular hydrogen bonds in di-acetone alcohol based of these calculations has been shown.

Редактор: М.Алиев