

Anizotropia reorientacji molekularnej w 3,4-lutydynie

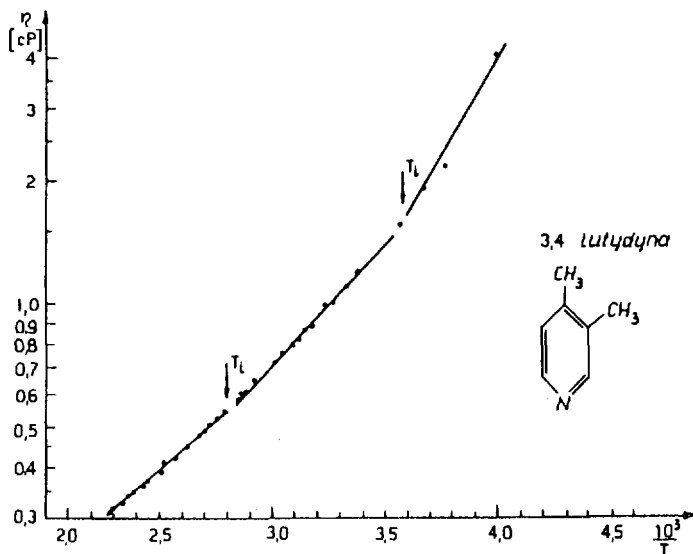
D. LEWANDOWSKA, C. J. LEWA, S. ŁĘTOWSKI
Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Gdański

Inspiracją do podjęcia badań dyskutowanych w tej pracy były wyniki dotyczące temperaturowych zależności czasów protonowej relaksacji magnetycznego rezonansu jądrowego(1-3) jak również obserwowana anizotropia ruchu rotacyjnego molekuł w cieczach benzeno- i pirydyno- pochodnych. W literaturze spotkać można wiele prac poświęconych anizotropii ruchu rotacyjnego molekuł poliatomowych o niskiej symetrii (4-6). Badania te są prowadzone przy zastosowaniu różnorodnych metod i mają one na celu określenie tensora dyfuzji rotacyjnej oraz wyznaczenie barier potencjału ograniczających swobodę ruchu rotacyjnego molekuł

Celem tej pracy było przeprowadzenie systematycznych pomiarów temperaturowych zależności tych wielkości fizycznych które mogłyby odczuć zmiany dynamiki oraz struktury blisko zasięgowej molekuł cieczy min. lepkości i przesunięcia chemicznego NMR. Praca niniejsza stanowi kontynuację badań dotyczących oddziaływań i struktury determinujących ruchliwość molekuł w cieczach(7-8).

Wyniki pomiarów

Strukturę molekuły 3,4-lutydyny pokazano na rysunku 1. Pomiary wykonano dla 3,4-lutydyny poddanej oczyszczeniu chemicznemu (Vogel) oraz odgazowaniu pod próżnią rzędu 10^{-5} mm Hg. W tabeli I zebrano podstawowe własności fizyczne 3,4- lutydyny.



Rys. 1 Zależność lepkości 3,4-dwumetylopirydyny w funkcji odwrotności temperatury.



TABELA I Własności fizyczne 3,4- lutydyny

| | | |
|--|--------------------|--------|
| Ciężar cząsteczkowy | c | 107,16 |
| Gęstość(g/cm ³)(20°C) | ρ | 0,9281 |
| Lepkość(cP)(20°C) | | |
| Energia aktywacji(kJ/mol K)(bez odgazowywania) | E _a | 12,14 |
| Temperatura topnienia K | T _f | 265 |
| Temperatura wrzenia K | T _w | 436 |
| Temperatura krytyczna K | T _k | 683,8 |
| Moment dipolowy (D) | μ | 1,85 |
| Współczynnik załamania światła | n | 1,5096 |
| Ciepło właściwe (J/mol K) | C _p | 68,6 |
| Główne momenty bezwładności (10 ⁻⁴⁰ g/cm ²) | I _x | 362 |
| | I _y | 295 |
| | I _z | 657 |
| Średnia objętość molekuł (10 ⁻²⁴ cm ³) | V(290) | 184 |
| | V(T _f) | 179 |
| Współczynnik rozszerzalności cieplnej(10 ⁻³ /K) | α | 1,08 |

Lepkość mierzono wiskozymetrem Oswalda z wiszącym dolnym poziomem cieczy przystosowanym do odgazowania oraz prowadzenia pomiarów pod próżnią. Przesunięcie chemiczne mierzono spektrometrem MRJ przy częstotliwości 80MHz przyjmując linie grup CH₃ 3 4-lutydyny jako wzorzec wewnętrzny. Wyniki pomiarów lepkości ścinającej pokazano na rysunku 1. Zależność ta wykazuje w całym zakresie ciekłości charakter areniusowski

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a/kT) \quad (1)$$

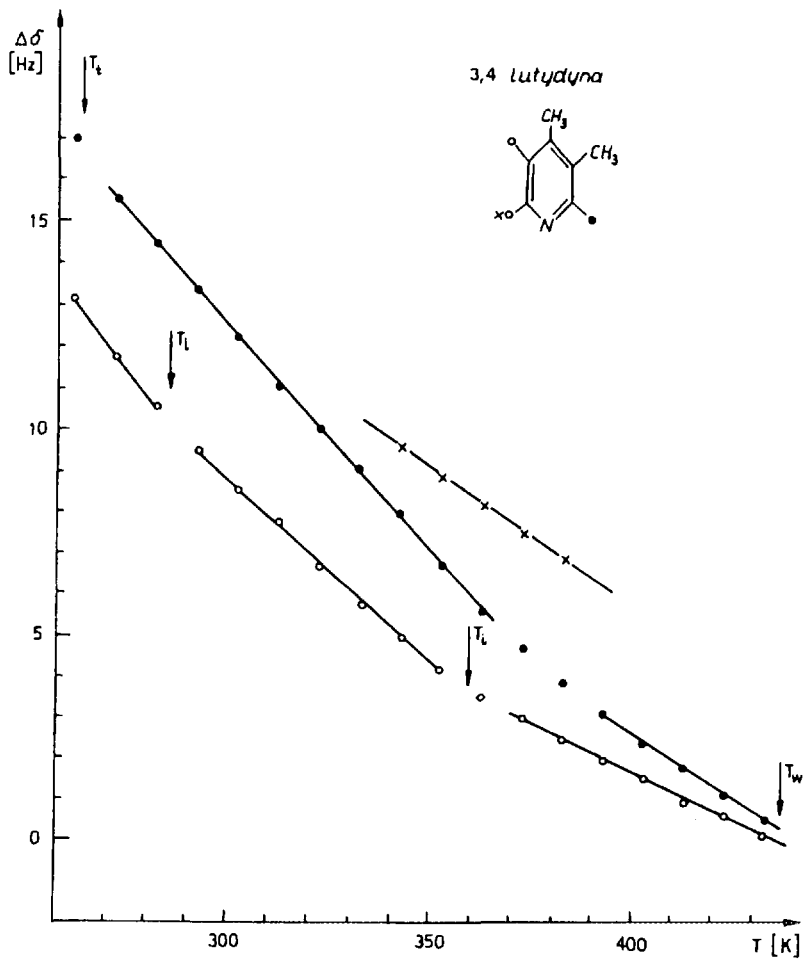
z trzema kompletami stałych η_0 i E_a . Temperatury T_i , w których następuje zmiana tych stałych wynoszą 357 i 279 ± 10 K. Wartości stałych w równaniu (1) zebrano w tabeli:

TABELA II. Wartości stałych w równaniu (1)

| Zakres | η_0 (cP) | E_a (kJ/mol K) |
|-----------------------------------|------------------------|------------------|
| I-wysokotemperaturowy(T>345 K) | 1,74*10 ⁻³ | 9,2 |
| II-pośrednich temperatur | 2,07*10 ⁻³ | 11 |
| III- nisko temperaturowy(T<243 K) | 1,029*10 ⁻² | 19,3 |

Temperaturową zależność przesunięcia chemicznego dla protonów pierścienia 3,4-lutydyny względem linii grup CH₃ δ(CH₃) pokazano na rysunku 2. Przesunięcie chemiczne dla protonów 2 i 6 maleje ze wzrostem temperatury.

W pobliżu temperatury T_i występuje zmiana nachylenia temperaturowych zależności δ(CH₃). Temperatury zmian wynoszą odpowiednio 360 i 291±10 K. Co jest w dobrej zgodności z temperaturą T_f określoną z lepkości. Zbieżność temperatur T_f wyznaczonych z lepkości i przesunięć chemicznych sugeruje, że zmiany w bliskozasięgowym uporządkowaniu molekuł obserwowanym przez pomiar δ²(T) determinują proces transportu pędu tzn lepkość ścinającą cieczy. Temperaturowe zależności η upodobniają się wówczas do relacji najczęściej spotykanych w domieszeniach literaturowych tzn. nicareniusowskich, α lepkości obniżonej, pod



Rys. 2 Temperaturowa zależność przesunięć chemicznych protonów 3,4-dwumetylopirydyny.

wplywem rozpuszczonego w nich powietrza, glównie w obszarze wysokich temperatur. Z literatury wiadomo, że obniżenie lepkości mieszanin związane jest z obniżeniem porządku w strukturze bliskiego zasięgu. Energia potrzebna do zaburzenia porządku jest tym mniejsza im większy chaos występuje w układzie.

Silniejsza zależność temperaturowa przesunięcia chemicznego dla protonów 2 i 6 niż protonu 4 wydaje się potwierdzać sugestię literaturowe dotyczące wpływu momentu dipolowego na oddziaływanie międzymolekularne, które determinuje swobodę ruchu rotacyjnego oraz strukturę bliskiego uporządkowania (10) molekuł 3,4-lutydyny w stanie ciekłym (6,8).

LITERATURA

1. Z. Pająk, J. Jurga, K. Jurga, *Acta Phys. Pol.* A40, 893 (1971)
2. W. M. M. Bovee, J. Smidt, *Mol. Phys.* 28, 1617 (1974)
3. I. P. Kitzinger, J. M. Lehn, *Mol. Phys.* 27, 491 (1974)
4. I. P. Kitzinger, J. M. Lehn, *Mol. Phys.* 22, 273 (1971)
5. C. Brot, B. Qeantrec C. Tresser, *Mol. Phys.* 34, 1295 (1977)
6. W. Suchański, M. Kempka, B. Peplińska, Z. Pająk XXV Sem. MRJ Zast., Kraków 1991
7. D. Lewandowska, C. J. Lewa, *Acta Phys. Pol.* A59, 295 (1981)
8. C. J. Lewa, D. Lewandowska, S. Łętowski IV Sem. MRJ Zast., Kraków
9. D. Chandler, *Acta Chem. Res.* 7, 313, (1973)
10. J. N. Murrel, V. M. S. Gill, *Trans. Farad. Soc.* 61, 402 (1965)