

УДК 539.193/194; 544.163.2

*Т.П. Степанова, Е.Д. Карпенко, В.М. Капралова*

## **ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ И В РАЗБАВЛЕННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

*T.P. Stepanova<sup>1</sup>, E.D. Karpenko<sup>2</sup>, V.M. Kapralova<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Macromolecular Compounds RAS  
31 Bolshoy Ave. V.O., St. Petersburg, 199004, Russia.

<sup>2</sup> St. Petersburg State Polytechnical University,  
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

## **DIPOLE MOMENTS OF N-METHYLPYRROLIDONE IN LIQUID STATE AND IN DILUTE AQUEOUS SOLUTION**

Проведено исследование дипольных моментов N-метилпирролидона (НМП) в состоянии жидкости и в разбавленных водных растворах. Температурные зависимости величин дипольного момента и фактора Кирквуда свидетельствуют о том, что НМП – слабо ассоциированная жидкость. Дипольный момент НМП в водных растворах в условиях бесконечного разбавления, определенный по статистической теории диэлектрической поляризации Бакингейма, составил 4,12 Д при 25 °С, что указывает на отсутствие ожидаемого поляризационного влияния полярных молекул воды.

**ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ, N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН, РАЗБАВЛЕННЫЙ РАСТВОР.**

The study of temperature dependences of N-Methylpyrrolidone dipole moments (NMP) has been carried out in its liquid state and in dilute aqueous solutions. The dipole moment and the Kirkwood factor temperature dependences suggested the NMP to be weakly associated liquid. The NMP dipole moment in aqueous solutions calculated by Buckingham statistical theory of the dielectric polarization was 4.12 D at 25 deg.cent. indicating the absence of the expected polarization influence of the polar water molecules.

**DIPOLE MOMENT, N-METHYLPYRROLIDONE, DILUTE SOLUTION.**

N-метилпирролидон (НМП) широко используется в современной фармацевтике как растворитель, обладающий высокой химической и термической стабильностью, а также в цепочке химических реакций при синтезе водорастворимых полимеров (например, поливинилпирролидона). Структура молекулы НМП представлена на схеме 1. Известно, что связь –N–CO–, входящая в структуру пятичленного (лактамового) кольца, является плоской и, будучи полярной, ответственна за дипольные взаи-

модействия и ассоциативные свойства веществ, в молекулярную структуру которых она включена [1].

Цель данной работы – определение дипольного момента НМП в состоянии жидкости и в разбавленном водном растворе в условиях бесконечного разбавления, когда межмолекулярным взаимодействием молекул НМП можно пренебречь. Информация о молекулярных свойствах НМП в связи с его структурой важна для понимания процессов ассоциации в НМП и его растворах.

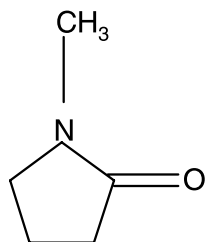


Схема 1. Структурная формула N-метилпирролидона

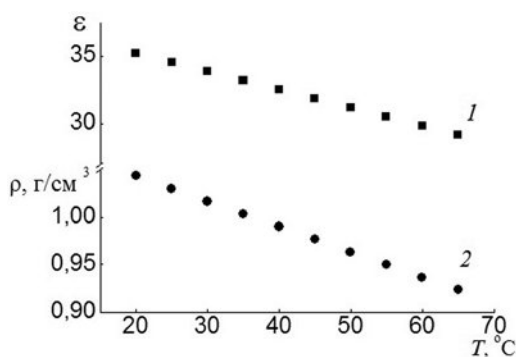


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и плотности (2) НМП в жидком состоянии

Образец жидкости НМП был предоставлен фирмой Fluka. Перед измерениями диэлектрической проницаемости и плотности эту жидкость перегоняли. Диэлектрическую проницаемость определяли в измерительной платиновой ячейке с собственной электрической емкостью  $C_0 = 4,3$  пФ, а плотность — в бикапиллярном пикнометре-дилатометре по описанной ранее методике [2]. Растворы в бидистиллированной воде готовили к измерениям гравиметрическим методом.

#### Дипольный момент НМП в состоянии жидкости

На рис. 1 представлены экспериментально полученные температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и плотности  $\rho$  НМП в состоянии жидкости. Дипольный момент НМП рассчитывался по теории диэлектрической поляризации Онзагера [3] с использованием формулы

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N_A} \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \frac{(2\epsilon + n^2)(\epsilon - n^3)}{\epsilon(n^2 + 2)}, \quad (1)$$

где  $\epsilon$ ,  $\rho$ ,  $n$  — диэлектрическая проницаемость, плотность, оптический показатель

преломления;  $M$  — молекулярная масса;  $T$  — температура;  $k$  — постоянная Больцмана;  $N_A$  — число Авогадро.

Показатель преломления был определен через молярную рефракцию  $R$  жидкости по формуле Лоренц — Лорентца:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}. \quad (2)$$

Значение  $R$  было получено аддитивным методом [4]. С помощью значений  $M = 99$  и  $R = 26,89$  см<sup>3</sup>, а также и экспериментальных значений  $\epsilon$  и  $\rho$  из зависимостей, приведенных на рис. 1, были определены дипольные моменты  $\mu$  молекул НМП по формуле (1).

Полученные температурные зависимости дипольных моментов и фактора Кирквуда  $g = \mu^2/\mu_0^2$  приведены на рис. 2. Следует отметить, что значение  $\mu_0$  определяется, как правило, либо в газообразном состоянии вещества, либо в растворе в неполярном растворителе при бесконечном разбавлении, т. е. в условиях, когда межмолекулярным взаимодействием в веществе можно пренебречь. Таким образом, фактор Кирквуда  $g$  показывает степень корреляции в ориентациях дипольного момента молекулы и характеризует межмолекулярное взаимодействие, влияющее на значение дипольного момента молекулы вещества в конденсированном состоянии. При расчете  $g$  мы использовали значение дипольного момента  $\mu_0 = 4,06$  Д, определенное в работе [5] для НМП в диоксане (неполярном растворителе) при 25 °С. Из рис. 2 видно, что значения дипольного момента изменяются с температурой незначительно: от 4,22 Д при температуре 20 °С до 4,5 Д при 65 °С. Значения фактора корреляции  $g$

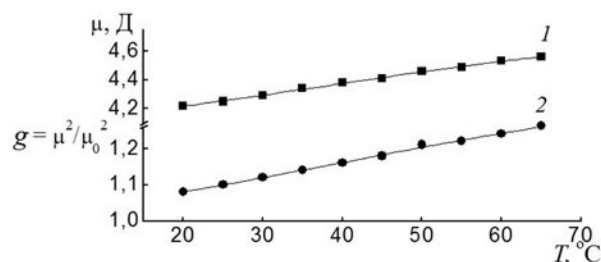


Рис. 2. Температурные зависимости дипольного момента (1) и фактора корреляции Кирквуда (2) НМП в жидком состоянии

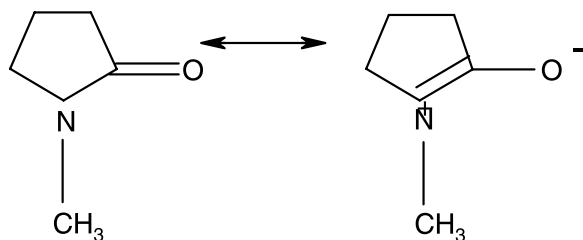


Схема 2. Молекула НМП в равновесном (слева) и резонансном (справа) состояниях

превышают единицу и также слабо возрастают с температурой от значения 1,08 при 20 °С до 1,25 при 65 °С; это свидетельствует о том, что НМП представляет собой ассоциированную жидкость с весьма устойчивым ближним порядком. Диэлектрические характеристики жидкости НМП предопределены структурой его молекулы. Как видно из схемы 1, пятичленное кольцо содержит компланарную молекулярную группировку  $\text{CH}_3\text{-N-CO-}$ , определяющую плоское строение всего кольца. Сопряженность связи  $\text{-N-CO-}$  может приводить к возникновению резонансного состояния молекулы (см. схему 2) и, как следствие, индуцированного дипольного момента. Таким образом, увеличение дипольного момента с температурой (см. рис. 2) обусловлено возрастанием статистического веса молекул НМП в донорно-акцепторной форме, приводящей, в свою очередь, к ассоциированию молекул НМП.

### Дипольный момент НМП в водном растворе

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости  $C(x_2)$  – электрической емкости ячейки, заполненной растворами НМП в воде, при температурах в диапазоне 20 – 40 °С ( $x_2$  – концентрация НМП). Видно, что эти зависимости линейны в указанном температурном диапазоне, что позволило определить инкременты диэлектрической проницаемости растворов НМП в воде по формуле

$$\alpha = \frac{\partial C_{12}}{C_0 \partial x_2} = \frac{\partial \epsilon_{12}}{\partial x_2}. \quad (3)$$

При исследовании дипольных моментов полярных веществ в полярных растворителях обычно применяют статистические

теории поляризации. Конечные уравнения этих теорий можно упростить для случая двухкомпонентной системы и условия, когда содержание одного компонента бесконечно мало. В настоящей работе мы использовали статистическую теорию поляризации Бакингейма [6] для определения дипольного момента полярного вещества в полярном растворителе в условиях бесконечного разбавления. Конечная формула представлена ниже:

$$\begin{aligned} \lim_{x_2 \rightarrow \infty} \mu_{\text{эф}}^2 &= \mu_2^2 g_2 \left( \frac{n_2^2 + 2}{3} \cdot \frac{2\epsilon_1 + 1}{2\epsilon_1 + n_2^2} \right) \mu_{02}^2 g_2 = \\ &= \frac{kT}{4\pi N_A} \left\{ \frac{(\epsilon_1 - 1)(2\epsilon_1 + 1)}{\epsilon_1} \times \right. \\ &\times \left[ M_1 \left( \frac{d\nu}{dx_2} \right)_{x_2=0} - M_1 \nu_2 + M_2 \nu_1 \right] + \\ &+ M_1 \nu_1 \cdot \frac{2\epsilon_1^2 + 1}{2\epsilon_1^2} \left( \frac{d\epsilon}{dx_2} \right)_{x_2=0} - \\ &- 6M_1 \nu_1 \frac{(n_1^2 - 1)^2}{(2\epsilon_1 + n_1^2)^2} \left( \frac{d\epsilon}{dx_2} \right)_{x_2=0} + \\ &+ \frac{3(2\epsilon_1 + 1)(n_1^2 - 1)}{2\epsilon_1 + n_1^2} V_1 - \\ &\left. - \frac{3(2\epsilon_1 + 1)(n_2^2 - 1)}{2\epsilon_1 + n_2^2} V_2 \right\} + \\ &+ \mu_1^2 g_1 \left[ 1 - \frac{4(n_1^2 - 1)}{(2\epsilon_1 + n_1^2)(2\epsilon_1 + 1)} \frac{d\epsilon}{dx_2} \right], \end{aligned} \quad (4)$$

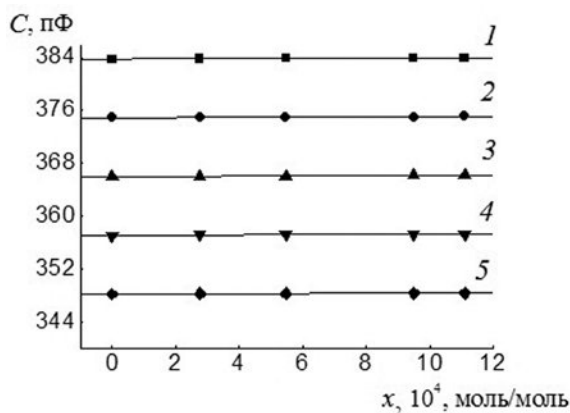


Рис. 3. Концентрационные зависимости электрической емкости ячейки, заполненной водными растворами НМП при различных температурах, °С: 20(1), 25(2), 30(3), 35(4), 40(5)

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к растворителю и растворенному веществу;

$$\mu_{эф2}^2 = \mu_2^2(1 + z\overline{\cos\gamma}) = \mu_2^2 g$$

( $z$  — координационное число окружения молекулы);  $\mu_2$  — дипольный момент молекулы в среде;  $g$  — параметр корреляции.

Дипольный момент  $\mu_2$  отличается от дипольного момента  $\mu_0$  в вакууме и может быть записан по уравнению Онзагера:

$$\mu_2 = \frac{n_2^2 + 2}{3} \cdot \frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n_2^2} \cdot \mu_0.$$

Последний член правой части уравнения (4) учитывает молекулярное взаимодействие молекул растворителя и определяется при измерении характеристик чистого растворителя. Таким образом на основании изучения концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема полярного вещества проводится оценка взаимодействия с растворителем. Определение  $\mu_{эф}$  в данном растворителе позволяет оценить параметр  $g$ , характеризующий межмолекулярное взаимодействие молекул НМП в этом растворителе.

Значения всех экспериментальных и расчетных величин в формуле (4), которые нами получены и использованы, сведены в таблицу. Значение инкремента удельного объема растворов НМП принято равным нулю; в выбранной области концентраций разности удельных объемов растворов и растворителя находятся в пределах погрешности измерений.

На рис. 4 представлены температурные зависимости дипольных моментов и фактора Кирквуда, вычисленные на основе экспериментальных данных для НМП в

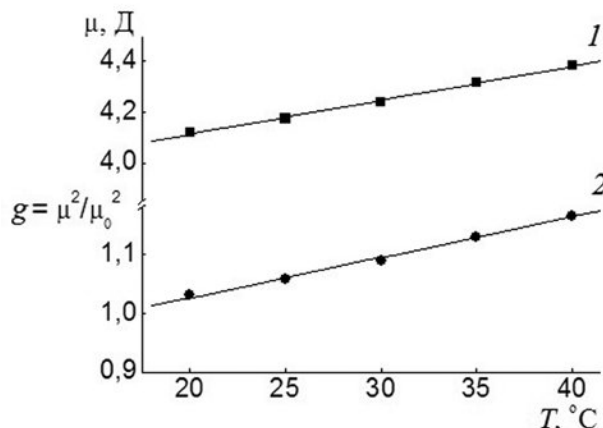


Рис. 4. Температурные зависимости дипольного момента (1) и фактора корреляции Кирквуда (2) для водного раствора НМП

водном растворе в условиях бесконечного разбавления. Из данных, приведенных в таблице, а также на рис. 2 и 4, видно, что величина дипольного момента НМП при 25 °C, равная 4,12 Д, имеет промежуточное значение между дипольным моментом в неполярном растворителе (бензоле), равным 4,06 Д, и дипольным моментом в состоянии жидкости — 4,25 Д. Близость полученных значений дипольного момента в полярном растворителе (воде) и в неполярном растворителе (бензоле) позволяют сделать относительно молекул НМП следующие выводы: в воде они изолированы при условии бесконечного разбавления; они не нарушают ближнего порядка воды, встраиваясь в ее пространственную сетку, имеющую строение додекаэдров флуктуационной природы с пятиреберными гранями (последние образованы ковалентными и водородными связями [7]), хотя и имеют плоское пятичленное кольцо с встроенной в его структуру донорно-акцепторной свя-

Температурная зависимость экспериментальных и расчетных характеристик НМП в водном растворе

$T, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon_{\text{extr}}$	$v_{1\text{уд}}, \text{Г/см}^3$	$n_1^2$	$\mu_1^2, \text{Д}^2$	$g_1$	$v_{2\text{уд}}, \text{Г/см}^3$	$n_2^2$	$\alpha_{x2}$
20	84,06	1,0018	1,7778	9,7	2,86	0,9585	2,18	26,6
25	82,10	1,0030	1,7765	9,6	2,85	0,9709	2,17	28,5
30	80,13	1,0044	1,7750	9,6	2,82	0,9837	2,15	30,4
35	78,17	1,0060	1,7731	9,5	2,80	0,9968	2,12	32,3
40	76,20	1,0078	1,7712	9,4	2,80	1,0102	2,10	34,2

зью —C—N—CO—. В результате взаимодействия с молекулой НМП молекулы воды не привносят дополнительного индукционного дипольного момента; они приобретают в воде резонансную форму с повышением температуры; это приводит к некоторому возрастанию дипольного момента, но его новое значение не превышает таковое для

молекулы НМП в состоянии жидкости.

Итак, в результате проведенных исследований получены новые данные, которые расширяют существующие представления о молекулярных свойствах N-метилпирролидона и процессах его ассоциации в различных растворителях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Кириш Ю.Э.** Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 252 с.
2. **Степанова Т.П., Артамонова А.С., Капралова В.М.** Дипольный момент и структура целлобиозы в полярных растворителях с водородной связью // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2009. № 1 (73). С. 35–42.
3. **Onsager L.** Electrical moments of molecules in liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 1936. Vol. 58. No. 8. P. 1486–1493.

4. **Волькенштейн М.В.** Строение и физические свойства молекул. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 638 с.
5. **Calvin M.L., Kumler W.D.** The dipole moment and structure of the carbonate group // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. Vol. 83. No. 22. P. 4593–4596.
6. **Buckingham A.D.** A theory of the dielectric polarization of polar substances // *Proceedings of the Royal Society. A. Mathem. and Phys. Sciences.* 1956. Vol. 38. No. 1213. P. 235–244.
7. **Самойлов О.Я.** Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.

#### REFERENCES

1. **Kirsh Yu.E.** Poli-N-vinilpirrolidon i drugie poli-N-vinilamidy. Moscow, Nauka, 1998. 252 p. (rus)
2. **Stepanova T.P., Artamonova A.S., Kapralova V.M.** Dipole moment and structure of cellobiose in polar solvents with hydrogen bond. *St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*, 2009, No. 1 (73), pp. 35–42. (rus)
3. **Onsager L.** Electrical moments of molecules in liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 1936, Vol. 58, No. 8, pp. 1486–1493.
4. **Vol'kenshtein M.V.** Stroenie i fizicheskie

- svoistva molekul. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1955. 638 p. (rus)
5. **Calvin M.L., Kumler W.D.** The dipole moment and structure of the carbonate group. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, Vol. 83, No. 22, pp. 4593–4596.
6. **Buckingham A.D.** A Theory of the dielectric polarization of polar substances. *Proceedings of the Royal Society. A. Mathem. and Phys. Sciences*, 1956, Vol. 38, No. 1213, pp. 235–244.
7. **Samoilov O.Ya.** Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidratatsiia ionov. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1957. 182 p. (rus)

**СТЕПАНОВА Тамара Павловна** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН.  
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31  
t\_stepanova2005@mail.ru

**КАРПЕНКО Елена Драгановна** — студентка Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.  
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.  
ele62461401@yandex.ru

**КАПРАЛОВА Виктория Маратовна** — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.  
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.  
kapralova2006@yandex.ru